
Selektivhydrierung von Acetylen unter industriellen tail-end Bedingungen

Von Hochdurchsatzmessungen zum industriellen Schalenkatalysator

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

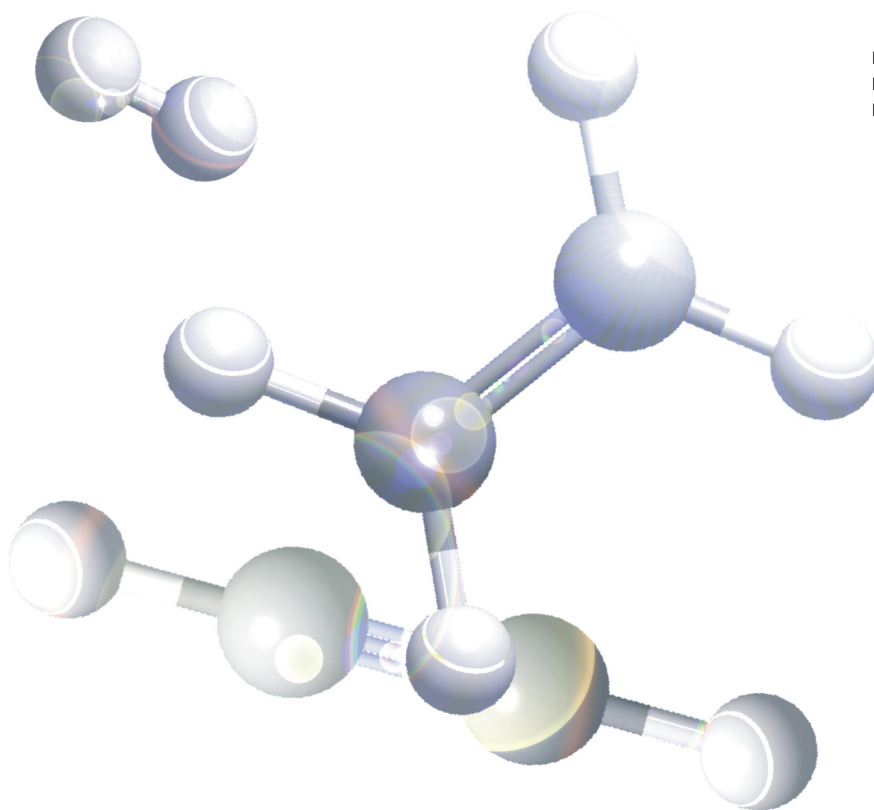
genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Tanja Herrmann aus Mainz

Mai 2014 – Darmstadt – D 17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Chemie
Ernst-Berl-Institut für Technische und
Makromolekulare Chemie



Selektivhydrierung von Acetylen unter industriellen tail-end Bedingungen
Von Hochdurchsatzmessungen zum industriellen Schalenkatalysator

Genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Tanja Herrmann aus Mainz

1. Gutachten: Prof. Dr. Peter Claus
2. Gutachten: Prof. Dr. Markus Busch

Tag der Einreichung: 10.02.2014

Tag der Prüfung: 14.04.2014

Darmstadt — D 17

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, den 9. Mai 2014

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Darmstadt, den 9. Mai 2014

Veröffentlichungen

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Prof. Dr. habil. Peter Claus in der Zeit vom 01. Februar 2009 bis 30. September 2012 im Fachbereich Chemie am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt angefertigt. Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht und auf Tagungen vorgestellt.

Posterbeiträge

T. Heinzelmann, M. Lucas, P. Claus

Hochdurchsatzuntersuchung der Selektivhydrierung von Acetylen. 43. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 10.-12. März 2010, Weimar/Deutschland, Poster P3.04.

T. Herrmann, L. Rößmann, M. Lucas, P. Claus

New catalysts for selective hydrogenation of acetylene: SCILL type systems. 44. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 16.-18. März 2011, Weimar/Deutschland, Poster BP17.04.

T. Herrmann, M. Lucas, P. Claus

New Catalysts for Selective Tail-End Hydrogenation of Acetylene: A High Throughput Approach. 22nd North American Catalysis Society Meeting, 05.-10. Juni 2011, Detroit/MI,USA, Poster P-Tu-138.

T. Herrmann, D. Götz, P. Claus

Promoted Pd catalysts for industrial tail-end hydrogenation of acetylene. 45. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 14.-16. März 2012, Weimar/Deutschland, Poster P14.04.

Vorträge

T. Herrmann, M. Lucas, P. Claus

Selective hydrogenation of acetylene 11. Palladium-Tag, 12.-14. September 2010, Griesalp/Schweiz.

T. Herrmann, M. Lucas, P. Claus

New Catalysts for Selective Tail-End Hydrogenation of Acetylene 8. ECCE 25.-29. September 2011, Berlin/Deutschland.

Publikationen und Patente

T. Herrmann, L. Rößmann, M. Lucas, P. Claus

High-performance supported catalysts with an ionic liquid layer for the selective hydrogenation of acetylene Chemical Communications **2011**, 47, 12310-12312. DOI:10.1039/C1CC15325K

P. Claus, T. Heinzelmann, T. Herzfeld, A. Klemt, M. Lucas, A. Pachulski
Hydrogenation Catalyst (2011), WO 2011107565 A1 20110909

T. Herrmann, T. Herzfeld, M. Lucas, P. Claus
Hydrogenation Catalyst (2012), WO 2012123472 A1 20120920

P. Claus, T. Herzfeld, T. Herrmann, M. Lucas
Hydrogenation Catalyst (2013), EP 2570470A1

„Du bist ein Wunder.

Du bist Wunsch und Geschenk und Erfüllung.“

Liliana

05.03.2013

Danksagung

An erster Stelle danke ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Peter Claus für die interessante und abwechslungsreiche Aufgabenstellung meines Promotionsthemas, seine Unterstützung und die fachlichen Diskussionen während meiner Doktorarbeit. Ich bedanke mich für sein Vertrauen und seine Freundschaft in den letzten Jahren.

Ein besonderes Dankeschön richte ich an Herrn Dipl.-Ing. Martin Lucas, der mir während meiner gesamten Promotionszeit stets mit Wissen und Tatkraft zur Seite stand.

Ich danke meinen Industriepartnern Herrn Dr. Andreas Klemt, Herrn Dr.-Ing. Axel Pachulski sowie Herrn Dipl.-Chem. Tobias Herzfeld von CRI Catalyst Leuna GmbH für die gute Zusammenarbeit während meiner Promotionszeit, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meiner Diplomandin Dipl.-Ing. Laura Rößmann, meinen Bachelorstudenten B.Sc. Dominik Götz und B.Sc. Ruven Jilly und meinem Vertiefer B.Sc. Markus Herrmann danke ich herzlich, die mit ihrem Engagement einen wichtigen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben.

Ich danke Herrn Dipl.-Ing. Heiko Hofmann für seine unermüdliche Hilfsbereitschaft sowie für seine Unterstützung im Rahmen der DRIFT-Spektroskopie.

Herrn Ralf Schrickner (*CRI Catalyst Leuna GmbH*) danke ich für die Präparation der industriellen Schalenkatalysatoren.

Für die Charakterisierung meiner Katalysatorproben bedanke ich mich bei Klaus Hoheisel und Michael Keck (TEM, CO-Chemisorption, *CRI Catalyst Leuna GmbH*), Dr. Axel Knop-Gericke und Dr. Tulio Rocha (insitu XPS, *FHI Berlin, BESSY*), Dr. Mathis Müller (TEM, *TU Darmstadt*) sowie Dipl.-Ing. (FH) Anja Simmula (ICP-OES, *LIKAT*).

Ich bedanke mich ebenfalls bei Herrn Prof. Dr. Robert Schlögl sowie Dr. Malte Behrens, die mir eine Teilnahme an den Pd-Tagen am FHI in Berlin ermöglichten.

Meinen Arbeitskollegen Dr.-Ing. Armin Brander, M.Sc. Onur Keser, Dipl.-Ing. Frederick Schwab, Dipl.-Ing. Nicolai Wörz sowie allen weiteren Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für ihre Freundschaft, die vielen Diskussionen und das angenehme Arbeitsklima.

Thomas, ich liebe Dich.

Abkürzungsverzeichnis

α	Porenfüllgrad
AM	Aktivitätsmessung
[BMIM]	1-Butyl-3-methylimidazolium
BTX	Benzol Toluol Xylol
By	Bypass
cm^{-1}	Wellenzahl
Δt_{Puls}	Zeitintervall zwischen den einzelnen Pulsen
$\Delta_f H^\circ$	Standardbildungsenthalpie
$\Delta_R G^\circ$	freie Standardreaktionsenergie
$\Delta_R H^\circ$	Standardreaktionsenthalpie
$\Delta_R S^\circ$	Standardreaktionsentropie
[DCA]	Dicyanamid
d_{Kat}	Durchmesser des Katalysatorpellets
DCS	Differential Scanning Calorimetry
DFT	Dichte Funktionaltheorie
DRIFTS	Diffuse Reflexions Infrarot Fourier Transformations Spektroskopie
DSM	doppeltes Schneckenmuster
[EMIM]	1-Ethyl-3-methylimidazolium
$E_{\text{hyd2}}^{\text{Pd}}$	Aktivierungsbarriere der Ethylenhydrierung
E_{Diss}	Dissoziationsenergie Wasserstoff-Wasserstoff-Bindung
$E_{\text{M-H}}$	Bindungsenergie Metall-Wasserstoff
E_{Photon}	Photonenenergie
E_a	Aktivierungsenergie
EDX	energy dispersive X-ray spectroscopy
ESMA	Elektronenstrahlmikroanalyse
eV	Elektronenvolt
FE	Flächeneinheit
fcc	face centred cubic
g	Gramm
GC	Gaschromatograph
GHSV	gas hourly space velocity
h	Stunde
HDPE	high density polyethylene
HSR	heavy straight-run
IC	intermetallic compound

ICP-OES	inductively coupled plasma optical emission spectroscopy
IL	ionic liquid
IW	incipient wetness
J	Joule
K_f	Korrekturfaktor für die Propanfläche
K	thermodynamische Gleichgewichtskonstante
k	Geschwindigkeitskonstante
k_0	präexponentieller Faktor
L	Liter
LDPE	low density polyethylene
LEED	low energy electron diffraction
LH	Langmuir-Hinshelwood
LLDPE	linear low density polyethylene
LSR	light straight-run
μL	Mikroliter
μm	Mikrometer
m_{Kat}	Katalysatormasse
m_{T}	Masse des Trägers
MFC	mass flow controller
min	Minute
ML	Monolage
mL	Milliliter
mm	Millimeter
\dot{n}	Stoffmengenstrom
$n_{\text{H,ads}}$	Stoffmenge chemisorbierter H-Atome
nm	Nanometer
Pa	Pascal
pm	Picometer
ppmv	parts per million (auf Volumen bezogen)
q_i	Wärmemenge
$Q_{\text{ads,diff}}$	differentielle molare Adsorptionswärme
$Q_{\text{ads,int}}$	integrale molare Adsorptionswärme
$r_{\text{C}_2\text{H}_2}$	Umsatzgeschwindigkeit Acetylen
R	ideale Gaskonstante
RT	Raumtemperatur
σ	Standardabweichung
sf^n	stoffmengenspezifischer Korrekturfaktor

S°	Standardentropie
$S_{C_2H_4}$	Selektivität Ethylen
$S_{C_2H_6}$	Selektivität Ethan
S_{C_4}	Selektivität C_4 -Kohlenwasserstoffe
$s_{IL-Film}$	Schichtdicke des Flüssigkeitsfilms einer IL
s	Sekunde
SCILL	supported catalyst with an ionic liquid layer
SILCA	supported ionic liquid catalyst
SILP	supported ionic liquid phase
SMSI	strong metal support interaction
STM	scanning tunneling microscopy
θ_C	Bedeckungsgrad von Kohlenstoff
θ_H	Bedeckungsgrad Wasserstoff
τ	Verweilzeit
T	Temperatur
t	Zeit
t_{load}	Zeit zum Spülen der Probenschleife
TCD	thermocoupled device
TEM	transmission electron microscopy
TOS	time on stream
TPDRO	Temperaturprogrammierte Desorption, Reduktion, Oxidation
UHV	Ultrahochvakuum
\dot{V}_{PG}	Volumenstrom Prüfgas
V	Volumen
V_{Pore}	Porenvolumen
V_{PS}	Volumen der Probenschleife
V	Volt
VBA	Visual Basic for Applications
$W/F_{C_2H_2}^0$	modifizierte Verweilzeit
W	Watt
wt. %	Gewichtsprozent
$X_{C_2H_2}$	Umsatz Acetylen
XAS	X-ray absorption spectroscopy
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
XRD	X-ray diffraction spectroscopy

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Stand der Wissenschaft und Technik	3
2.1	Gewinnung von Ethylen	3
2.2	Industrielle Verfahren zur Acetylenhydrierung	5
2.2.1	Rohgashydrierung	5
2.2.2	Front-end Hydrierung	6
2.2.3	Tail-end Hydrierung	7
2.3	Selektivhydrierung von Acetylen	7
2.3.1	Katalysatorentwicklung	7
2.3.2	Reaktionsnetzwerk der Acetylenhydrierung	9
2.3.3	Mechanismus der Acetylenhydrierung	9
2.3.4	Oligomerisierung und Grünölbildung	15
2.3.5	PdH- und PdC-Phasen	17
2.3.6	Katalysatoren für die Selektivhydrierung von Acetylen	20
2.3.6.1	Pd-Katalysatoren	20
2.3.6.2	Pd-Ag-Katalysatoren	23
2.3.6.3	Bi- und trimetallische Systeme	26
2.3.6.4	Intermetallische Phasen	28
2.4	Ionische Flüssigkeiten	29
2.4.1	Anwendung in der Heterogenen Katalyse	30
3	Experimentelles	34
3.1	Hochdurchsatzuntersuchungen	34
3.1.1	Präparation einer Katalysatorbibliothek	34
3.1.2	Aktivitätsmessungen im 128-fach Hochdurchsatzreaktor	36
3.2	Katalysatorpräparation	37
3.2.1	Scale-Up I: Bi- und trimetallische Trägerkatalysatoren	37
3.2.2	Scale-Up II: Schalenkatalysatoren	40
3.2.3	SCILL-Katalysatoren	41
3.3	Katalysatortestung	42
3.3.1	Aktivitätsmessung im Rohreaktor MR3	42
3.3.2	Aktivitätsmessungen im Rohrreaktor MR4	44
3.3.3	Aktivitätsmessungen im Rohrreaktor MR5	45
3.4	Umsatz- und Selektivitätsberechnung	46
3.5	Katalysatorcharakterisierung	48

3.6	Mechanistische Untersuchungen	51
3.6.1	DRIFT-Spektroskopie	51
3.6.2	Mikrokalorimetrie	52
4	Ergebnisse und Diskussion	55
4.1	Hochdurchsatzexperimente	55
4.2	Aktivitätsmessungen im Rohrreaktor MR3	68
4.2.1	Reproduzierbarkeitsmessungen am Referenzkatalysator Y41719	68
4.2.2	Übertragung auf Trägerkatalysatoren: Einfluss der Pd-Beladung	72
4.2.3	Scale-Up Messungen an Trägerkatalysatoren	76
4.2.3.1	Leerrohrmessungen	77
4.2.3.2	Pd- und Pd-Ag-Katalysatoren	78
4.2.3.3	Pd- und Pd-Pt-Katalysatoren	94
4.2.3.4	Einfluss einer oxidativen Vorbehandlung	105
4.2.3.5	Pd-Seltenerdmetall-Katalysatoren	111
4.3	Aktivitätsmessungen im Rohrreaktor MR4	114
4.3.1	Scale-Up Messungen an Schalenkatalysatoren	115
4.4	SCILL-Schalenkatalysatoren	120
5	Zusammenfassung	133
A	Literaturverzeichnis	136
B	Anhang	145
B.1	Monolithpräparation	145
B.2	Hochdurchsatzmessungen	149
B.3	Präparation Trägerkatalysatoren	150
B.4	Testung Trägerkatalysatoren	152
B.5	Mikrokalorimetrie	153
B.6	Analytik	155

1 Einleitung und Motivation

Mit einer Produktionsrate von über 120 Millionen Jahrestonnen gehört Ethylen weltweit zu den wichtigsten petrochemischen Grundstoffen der chemischen Industrie.^[1] Wichtige Zwischenprodukte der umfangreichen Folgechemie des Ethylens sind unter anderem Ethylenoxid, Dichlorethan, Vinylacetat und Ethylbenzol, die ungefähr ein Drittel des jährlichen Ethylenverbrauches in Westeuropa ausmachen.^[2] Weit über die Hälfte des Ethylens wird allerdings zu Kunststoffen und Verbundmaterialien weiterverarbeitet, insbesondere zu HDPE (22.9%), LDPE (21.5%) und LLDPE (13.4%).^[2] Ethylen wird hauptsächlich durch Steamcracken von Naphtha gewonnen. Das dabei entstehende Acetylen stört vor allem die nachfolgenden Polymerisationsreaktionen und muss auf unter 1 ppmv im C₂-Strom der Ethylenanlage gesenkt werden.^[3] Ein großtechnisch etabliertes Verfahren ist die selektive tail-end Hydrierung von Acetylen zu Ethylen an Pd-Ag-Katalysatoren, die im Gegensatz zu monometallischen Palladiumkatalysatoren deutlich höhere Ethylenselektivitäten aufweisen.^[4] Ein großer Nachteil dieser Katalysatoren ist die starke Desaktivierung durch Hydrooligomere (Grünölbildung) sowie die zunehmende Hydrierung des Feedethylens zu Ethan bei hohen Acetylenumsätzen. Im Fokus aktueller Forschungsvorhaben steht deshalb nicht nur die Aktivitäten und Ethylenselektivitäten der Hydrierkatalysatoren zu verbessern, sondern auch deren Langzeitstabilitäten über mehrere Prozesszyklen zu erhalten. Neuere Arbeiten haben gezeigt, dass durch die Substitution des Aktivmetalls oder der Promotormetalle gezielt die Struktur des Katalysators und die elektronischen Eigenschaften des Aktivmetalls verändert werden können.^[5, 6] Daraus resultierende Unterschiede in den Adsorptions- und Desorptionseigenschaften der Edukte und der Produkte erhöhen einerseits die Ethylenselektivität, andererseits werden Nebenreaktionen sowie Folgehydrierungen verringert und die Standzeiten der Katalysatoren erhöht.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen neue bi- und trimetallische Pd- und Pt-Katalysatoren für die Acetylenhydrierung unter industriellen tail-end Bedingungen entwickelt und in Scale-Up Versuchen mit etablierten Industriekatalysatoren verglichen werden. Dazu werden zunächst Hochdurchsatzexperimente durchgeführt, die einen ersten Überblick über potentielle Katalysatorkombinationen für die Scale-Up Untersuchungen liefern sollen. Anschließend werden Trägerkatalysatoren einzelner Metallkombinationen hergestellt, die in einem Rohrreaktor unter Druck getestet und miteinander verglichen werden. Eine Herausforderung sind dabei insbesondere die geringen Versuchstemperaturen von 40°C sowie das stöchiometrische 1:1-Verhältnis C₂H₂:H₂, mit denen industrielle Bedingungen simuliert werden sollen. Viele in der Literatur veröffentlichte Untersuchungen zur Acetylenhydrierung an Edelmetallkatalysatoren werden unter idealisierten Bedingungen durchgeführt und können nicht ohne Weiteres auf industrielle Bedingungen übertragen werden. Deshalb sollen die in dieser Arbeit neu entwickelten Katalysatoren im letzten Schritt der Scale-Up Versuche als Schalenkatalysatoren in einem Mehrbettrohrreaktor

getestet werden, der bereits in einer vorhergehenden Doktorarbeit zur Evaluierung von industriellen Schalenkatalysatoren eingesetzt wurde.^[3] Die Menge an Aktivkomponente, die in den Schalenkatalysatoren verwendet wird, liegt weit unter 0.1 wt.%. Zudem befindet sich der überwiegende Anteil der Aktivkomponente und damit der Aktivzentren an den Poreneingängen nahe der Katalysatoroberfläche. Dadurch werden Stofftransportlimitierungen durch das Porensystem verringert und Folgereaktionen des gewünschten Zwischenprodukts unterdrückt.^[7] Mit Hilfe von geeigneten Untersuchungsmethoden, wie z.B. DRIFT-Spektroskopie und Mikrokalorimetrie (DSC) sollen verschiedene geometrische oder elektronische Einflüsse der Promotormetalle auf die Aktivkomponente der Katalysatoren untersucht und beurteilt werden.

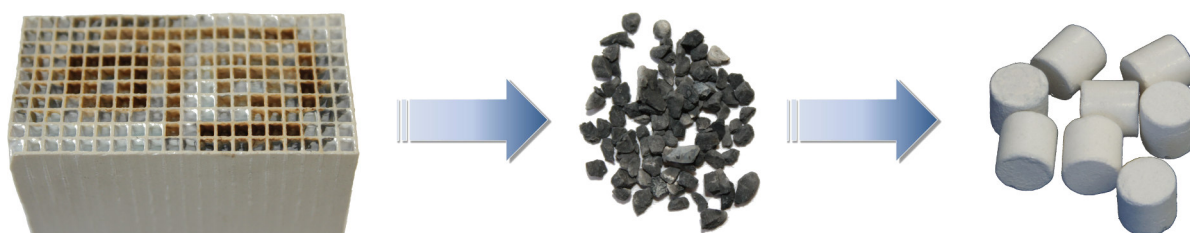


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Scale-Up Untersuchungen ausgehend von Hochdurchsatzmessungen über Trägerkatalysatoren bis zum industriell anwendbaren Schalenkatalysator.

Ein weiterer Aspekt, der in dieser Arbeit untersucht wird, ist der Einfluss Ionischer Flüssigkeiten auf die Aktivität und Selektivität der etablierten industriellen Schalenkatalysatoren. Der Einsatz von SCILL-Katalysatoren wurde bereits erfolgreich in der Selektivhydrierung von Cyclooctadien (COD) zu Cycloocten (COE)^[8] sowie in der Hydrierung von Citral zu Citronellal^[9] untersucht. In der Acetylenhydrierung wurden Ionische Flüssigkeiten bisher nur zur Stabilisierung von Pd-Nanopartikeln angewendet.^[10] In dieser Arbeit soll geprüft werden, ob sich das Konzept der SCILL-Katalysatoren auch auf Schalenkatalysatoren übertragen lässt. Dazu werden die industriellen Katalysatoren mit Ionischen Flüssigkeiten beschichtet und im Mehrbettrohrreaktor unter tail-end Bedingungen untersucht. Aufgrund der Bedeutung von Ethylen als Bulkchemikalie kann bereits bei geringen Verbesserungen der Ethylenausbeute um 3% bis 4% gegenüber dem industriellen Referenzkatalysator von „high performance“ Katalysatoren gesprochen werden.^[11]

2 Stand der Wissenschaft und Technik

2.1 Gewinnung von Ethylen

Bedingt durch die geographische Lage und den damit verbundenen Zugang zu gasförmigen Ausgangsprodukten wird in den USA, Kanada, Mexiko und dem mittleren Osten (Saudi-Arabien, Iran, Katar) Ethylen hauptsächlich durch Cracken von Ethan/Propan/Butan-Gemischen aus nassem Erdgas gewonnen.^[12, 13] In Europa wird Ethylen mehrheitlich im Spaltofen durch Mitteltemperaturpyrolyse von Rohbenzin (Naphtha) erzeugt, welches wiederum bei der Destillation von Rohöl in einem Temperaturbereich zwischen 30°C und 200°C erhalten wird. Je nach Siedepunktbereich wird zwischen light straight-run (LSR) Naphtha (Siedebereich 35°C bis 90°C) und heavy straight-run (HSR) Naphtha (Siedebereich 80°C bis 200°C) differenziert, die sich in ihren Anteilen an Paraffinen, Olefinen, Naphthenen und Aromaten unterscheiden.^[1]

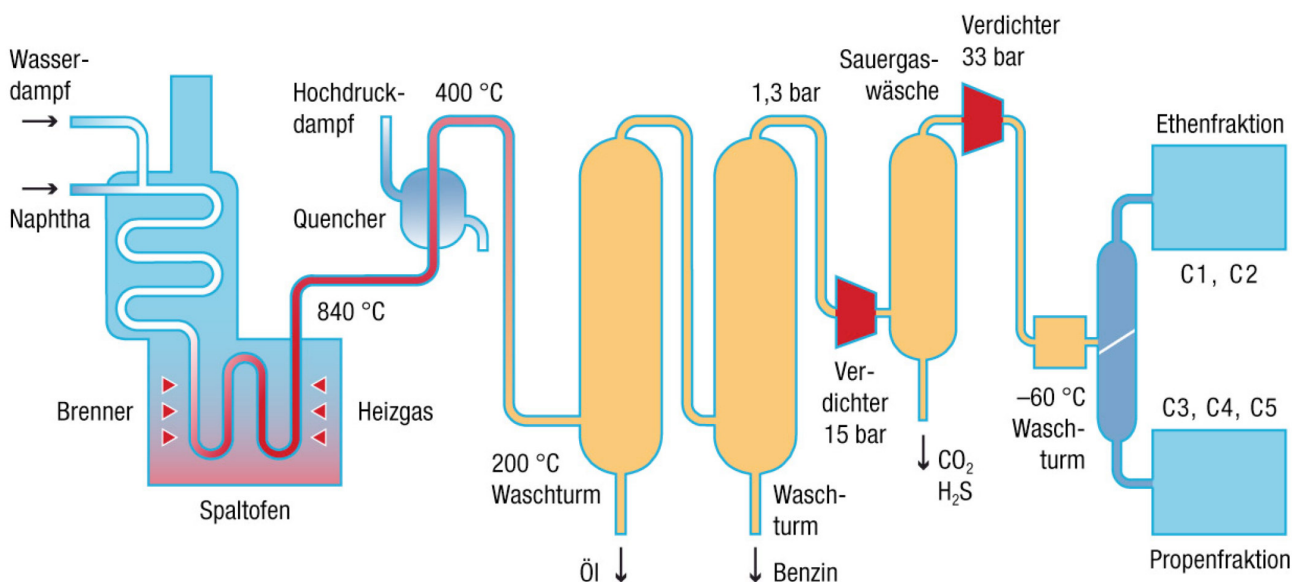


Abbildung 2.1: Vereinfachtes Fließbild einer Ethylenanlage mit vorgeschalteter Pyrolyse von Rohbenzin. Quelle: BASF^[14]

Bei der Mitteltemperaturpyrolyse wird Naphtha in Gegenwart von Wasserdampf vor Eintritt in den Spaltofen in einer Konvektionszone auf eine Temperatur von 500°C bis 650°C erhitzt und anschließend in den Rohrreaktor geleitet. Dort wird das Gemisch unter kontrollierten Druck- und Temperaturbedingungen weiter bis auf 875°C erhitzt. Bei diesen Temperaturen findet der eigentliche Spaltprozess statt, bei dem längere Kohlenwasserstoffe durch Radikalbildung in niedermolekulare Kohlenwasserstoffe gespalten werden.^[1]

Als primäre Spaltprodukte werden hauptsächlich Ethylen, Propylen, Acetylen, Wasserstoff und Methan erhalten. Um eine Weiterreaktion zu höheren, sekundären Spaltprodukten wie z.B. C₄₊-Komponenten und BTX-Aromaten zu minimieren, liegen die Kontaktzeiten des Rohbenzins im

Cracker zwischen 0.1 und 0.5 Sekunden (Ultrakurzzeit- bzw. Kurzzeit-Cracking). Das Spaltgas, das den Rohrofen verlässt, wird innerhalb kurzer Zeit (< 0.1 s) auf 400°C gequench und in nachgeschalteten Waschtürmen von sauren Komponenten wie H_2S und CO_2 befreit und in Pyrolyseöl, Pyrolysebenzin und Rohgas aufgetrennt.^[1, 12, 15] In einer Ethankolonne werden Wasserstoff, C_1 - und C_2 -Komponenten vom C_{3+} -Schnitt als Kopfprodukt abgetrennt und als Ethylenfraktion weiter aufgearbeitet.

Je nach Spaltschärfe, d. h. Verweilzeit und Temperatur, aber auch abhängig von der Zusammensetzung des verwendeten Rohbenzins variieren die Anteile der primären Spaltprodukte im Spaltgas und damit auch im C_2 -Schnitt für die Ethylengewinnung. Bei Temperaturen zwischen 750°C und 1100°C ist die Bildung von Ethylen sowohl gegenüber Ethan als auch gegenüber Acetylen thermodynamisch begünstigt. Bei hohen Spaltschärfen (hohe Temperatur, niedrige Verweilzeit) steigt die Ausbeute an Ethylen, die je nach verwendetem Naphtha bei ca. 30 wt.% liegt.^[12, 15, 16] Neben Methan und Propylen entstehen beim Spaltprozess erhebliche Mengen an Pyrolysebenzin (C_{5+}), Butenen, Diolefinen, Wasserstoff und Acetylen.

Der Acetylenanteil im Ethylenstrom variiert abhängig von den Spaltbedingungen zwischen 0.5 und 3%.^[17, 18] Acetylen wirkt als starkes Katalysatorgift auf die downstream Polymerisationsprozesse, so dass der Acetylengehalt im C_2 -Schnitt auf unter 1 ppmv gesenkt werden muss, um Ethylen hoher Reinheit zu erhalten.

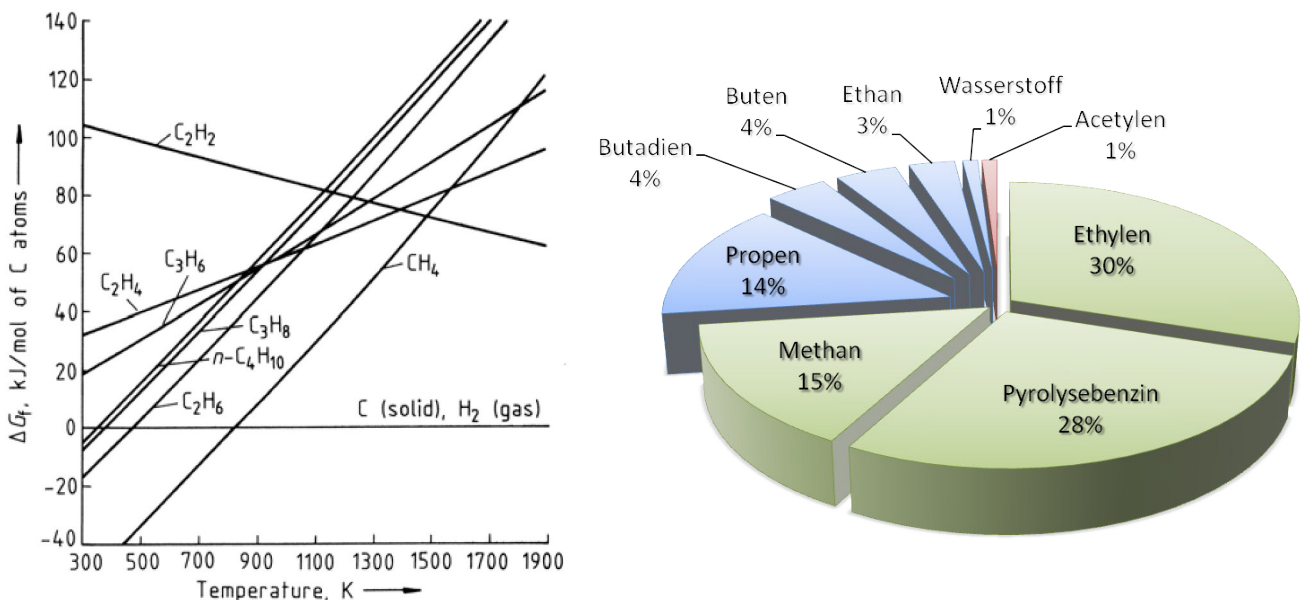
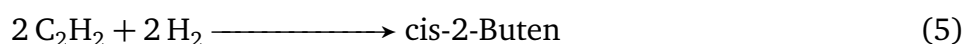
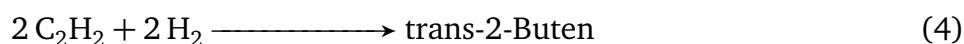


Abbildung 2.2: Temperaturabhängigkeit der freien Bildungsenergie niedermolekularer Kohlenwasserstoffe^[19] (links) und Spaltgaszusammensetzung eines Ultrakurzzeit-Naphthacrackers^[12] (rechts).

Prinzipiell bieten sich drei Möglichkeiten, Acetylen aus einem ethylenreichen Feedstrom zu entfernen. Kryogene Verfahren, bei denen der C₂-Schnitt soweit abgekühlt wird, dass Acetylen auskondensiert (Siedepunkt: -84°C) und als Sumpfprodukt erhalten wird, finden aus Sicherheitsgründen heute kaum noch Anwendung.^[19] Eine weitere Möglichkeit Acetylen aus dem Feed zu entfernen und gleichzeitig als Wertprodukt zugänglich zu machen, ist die Extraktion. Als Lösungsmittel werden hauptsächlich N-Methylpyrrolidon (NMP), Methanol, Ammoniak oder Dimethylformamid (DMF) verwendet. Gesundheitliche Bedenken sowie die aufwendige Rückgewinnung des Lösungsmittels und dabei auftretende Lösungsmittelverluste machen diese Art der Acetyलगewinnung allerdings nur dann wirtschaftlich, wenn das Acetylen vor Ort weiterverarbeitet und so der Wertschöpfungskette zugeführt wird.^[20] Das am häufigsten angewendete Verfahren, um Acetylen aus den Ethylenanlagen zu entfernen, ist die selektive Hydrierung an promotierten Palladiumkatalysatoren.

2.2 Industrielle Verfahren zur Acetylenhydrierung

Bei der Hydrierung von Acetylen treten neben der gewünschten Reaktion (1), die selektiv zu Ethylen führt, weitere Neben- und Parallelreaktionen auf, in denen unerwünschte Nebenprodukte wie Ethan (2), C₄-Oligomere (3)-(6), höhere Kohlenwasserstoffe C₈₊ (Grünöle) sowie Kohlenstoffablagerungen gebildet werden.



Bei der selektiven Hydrierung von Acetylen wird abhängig von der Positionierung des Hydrierreaktors in der Ethylenanlage zwischen drei Varianten unterschieden: Rohgashydrierung, front-end und tail-end Hydrierung.

2.2.1 Rohgashydrierung

Die Rohgashydrierung ist eine Sonderform der front-end Hydrierung und wird nach der Sauer-gaswäsche zur Abtrennung von H₂S und CO₂ in einem Rohrbündelreaktor durchgeführt, der aus bis zu 6000 Einzelrohren besteht.^[1, 21] Diese werden mit Methanol gekühlt und erlauben eine isotherme Fahrweise des Hydrierreaktors. Die geringen Katalysatormengen, die in den Ein-

zelrohren verwendet werden, verringern die Gefahr der Bildung von Hot-Spots und damit ein Durchgehen der Reaktion. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist der hohe Verlust an Butadienen als Wertprodukt.^[17] Zudem führen die ursprünglich in diesem Verfahren eingesetzten Nickelkatalysatoren zu vermehrter Ethylen- und Acetylenpolymerisation. Dennoch nimmt die industrielle Anwendung der Rohgashydrierung aufgrund geringerer Investitionskosten und der Entwicklung neuer, promotierter Pd-Katalysatoren zu.^[17, 22]

2.2.2 Front-end Hydrierung

Bei der front-end Hydrierung befindet sich der Hydrierreaktor vor der Demethanisierungskolonnie der Ethylenanlage.^[23, 24] Im Feedstrom sind neben den C_2 - und C_3 -Kohlenwasserstoffen bis zu 35 Mol% Wasserstoff, Methan und Kohlenmonoxid enthalten. Für die Hydrierung wurden überwiegend adiabatische Festbettreaktoren mit Zwischenkühlung verwendet. Da die Hydrierung der Kohlenwasserstoffe allerdings ein stark exothermer Prozess ist, stellt das Durchgehen der Reaktion durch die Bildung lokaler Hot-Spots ein großes Risiko dar,^[1] so dass sich in den letzten Jahren aufgrund der sichereren Fahrweise vermehrt isotherme Rohrreaktoren etablierten.

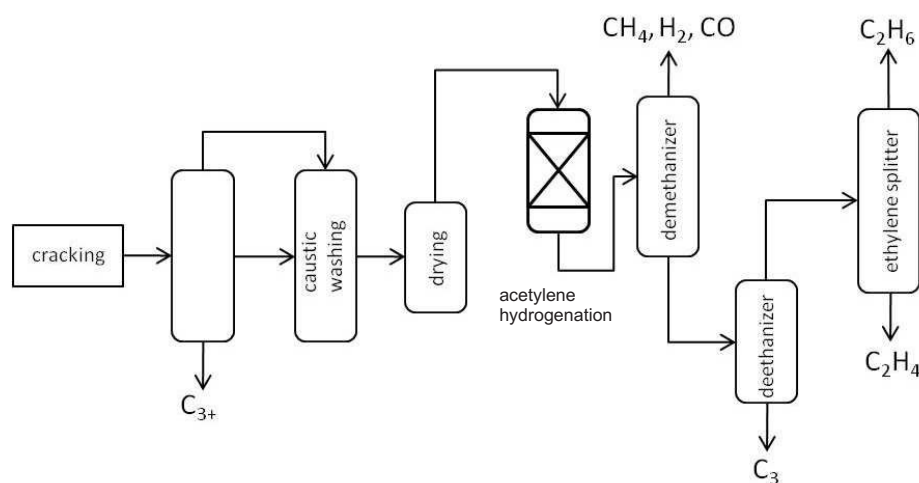


Abbildung 2.3: Fließschema einer Ethylenanlage mit front-end Hydrierung von Acetylen nach BORODZINSKI.^[24]

Die Vorteile der front-end Hydrierung ergeben sich aus dem hohen Wasserstoffanteil im Feedgas, wodurch sehr hohe Acetylenumsätze erzielt werden können. Gleichzeitig spielt die Oligomerisierung bzw. die Polymerisation des Acetylens zu Grünölen kaum eine Rolle, so dass sehr hohe Katalysatorstandzeiten erreicht werden. Durch die Anwesenheit von CO im Feedgas, das den Hydrierkatalysator selektiv vergiftet, werden in der front-end Hydrierung zudem hohe Selektivitäten zu Ethylen erzielt.

2.2.3 Tail-end Hydrierung

Die tail-end Hydrierung wird mit dem reinen C_2 -Schnitt des Spaltgases durchgeführt (Ethylen, Acetylen und Ethan). Der Hydrierreaktor - überwiegend ein adiabatischer Festbettreaktor mit ein bis drei Katalysatorschüttungen - ist dabei nach der Demethanisierungs- und der Deethanisierungskolonnen angeordnet.^[1, 17]

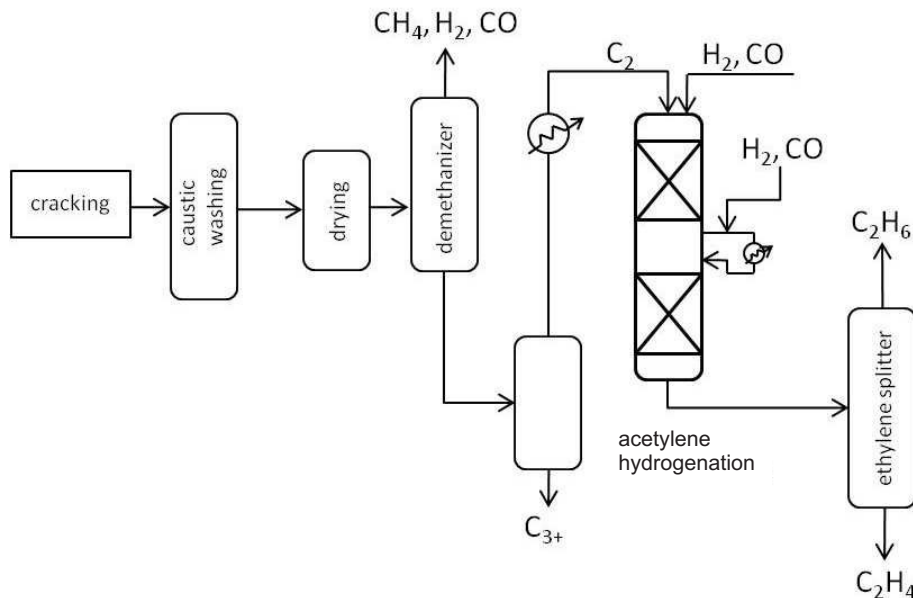


Abbildung 2.4: Fließschema einer Ethylenanlage mit tail-end Hydrierung von Acetylen nach BORODZINSKI.^[24]

Unmittelbar vor Eintritt in den Hydrierreaktor wird durch Zugabe von stöchiometrischen Mengen an Wasserstoff ein molares H_2/C_2H_2 Verhältnis zwischen 1.5 und 2 eingestellt.^[1] Dadurch läuft die Hydrierung des Acetylens im Vergleich zur front-end Hydrierung im Hinblick auf die Wärmetönung sicherer ab. Ein wesentlicher Nachteil der tail-end Hydrierung ist die starke Katalysatordeaktivierung durch Grünölbildung und damit sehr geringe Katalysatorstandzeiten. Um einen Produktionsausfall während der Katalysatorregeneration zu vermeiden, werden in den meisten Ethylenanlagen mit tail-end Hydrierung zwei Reaktoren parallel installiert, was wiederum zu höheren Investitions- und Herstellkosten führt.^[24, 25]

2.3 Selektivhydrierung von Acetylen

2.3.1 Katalysatorentwicklung

Die Entwicklung selektiver Hydrierkatalysatoren reicht bis in das Jahr 1874 zurück.^[26] Bereits damals konnte Acetylen an Platin black in Ethylen und anschließend in Ethan überführt wer-

den. 1897 entdeckte der französische Chemiker SABATIER (1854 - 1941), dass Ethylen unter Verwendung katalytischer Mengen Nickel mit Wasserstoff zu Ethan reagiert. 1899 gelang es ihm Acetylen an Nickelkatalysatoren zu Ethan umzusetzen. 1912 erhielt er den Chemienobelpreis für seine Arbeiten zur Hydrierung von Kohlenwasserstoffen an Metallkatalysatoren.^[27, 28]

Eine Ressourcenverknappung an niedermolekularen, olefinischen Kohlenwasserstoffen während des 2. Weltkrieges führte dazu, dass intensiv an alternativen Wegen zur Olefingewinnung ausgehend von C₅₊-Fraktionen geforscht wurde. Basierend auf den Arbeiten von SABATIER wurden hauptsächlich sulfidische Nickelkatalysatoren für die Hydrierung von Diolefinen eingesetzt, da sich diese als weitestgehend unreaktiv für die Hydrierung gebildeter bzw. der bereits im Feedstrom enthaltenen Monoolefine erwiesen.^[29] Durch die hohe Verfügbarkeit von Erdöl als Rohstoffquelle und die zunehmende Bedeutung von Ethylen als Grundchemikalie entwickelte sich die selektive Hydrierung von Acetylen schnell zu einem etablierten Verfahren zur Aufarbeitung von Rohölfraktionen. Katalysatoren der 1. Generation basierten fast ausschließlich auf unedlen Metallen wie Nickel, Cobalt und Chrom.^[30, 31] Unter recht drastischen Temperaturbedingungen zwischen 100°C und 400°C wurden zwar hohe Aktivitäten und Acetylenumsätze der Katalysatoren erzielt, allerdings traten dabei verstärkt Polymerisationsreaktionen auf, die eine schnelle Katalysatordesaktivierung und hohe Selektivitätsverluste verursachten.^[28, 32] Mischoxidkatalysatoren basierend auf Nickel, Eisen, Cobalt und Chrom^[32–36] zeigten zwischen 100°C und 300°C ebenfalls sehr hohe Aktivitäten und mussten teilweise mit Schwefelverbindungen wie z. B. CS₂ versetzt werden, um durch selektive Vergiftung ausreichende Ethylenselektivitäten zu erzielen.^[37]

Obwohl in der Patentliteratur bis zum Ende der 1950er Jahre überwiegend Nickelkatalysatoren für großtechnische Anwendungen beschrieben wurden, wurde bereits seit den 1920er Jahren an Edelmetallkatalysatoren für die selektive Hydrierung von Acetylen geforscht.^[26, 38, 39] Erste detaillierte Untersuchungen von BOND et al.^[40] und SHERIDAN et al.^[41] unterstrichen das Potential von Palladium im Vergleich zu Rhodium oder Platin als selektives Hydriermetall. Die untersuchten Pd/Al₂O₃-Katalysatoren zeigten bereits bei 20°C sehr hohe Anfangsaktivitäten und Selektivitäten von über 90% bezüglich der Hydrierung der Dreifachbindung und setzten sich damit auch von den bisher etablierten Nickelsystemen ab, die bei deutlich höheren Temperaturen angewendet werden mussten. Nachteilig bei den Palladiumkatalysatoren erwies sich allerdings die starke Desaktivierung durch gebildete Polymerisationsprodukte, die durch Zugabe von Silber als Zweitmetall verringert wurde.^[42–45] Damit wurde der Grundstein für eine neue Generation an selektiven Hydrierkatalysatoren basierend auf Palladium für die großtechnische Acetylenhydrierung gelegt, die eine Operation bei niedrigen Temperaturen zwischen 40°C und 150°C erlauben und bis heute nahezu flächendeckend in der front-end und in der tail-end Hydrierung eingesetzt werden.

2.3.2 Reaktionsnetzwerk der Acetylenhydrierung

TAMARU^[39] und BOND^[40] postulierten, dass Acetylen stärker an eine Palladiumoberfläche gebunden wird als Ethylen und somit die Hydrierung von Acetylen thermodynamisch kontrolliert wird.^[46] Die Reaktion wurde zunächst über eine einfache Folgereaktion Acetylen → Ethylen → Ethan dargestellt, in der die Bildung von Ethan erst bei vollständigem Umsatz von Acetylen erfolgte. MCGOWN et al.^[47], AL-AMMAR und WEBB et al.^[48, 49] konnten an Pd/Al₂O₃-Katalysatoren auch bei hohen Acetylenpartialdrücken Ethylenhydrierung beobachten und erklärten dies über unterschiedliche Aktivzentren für die Acetylen- und die Ethylenhydrierung und griffen somit die Theorie von SHERIDAN^[41] auf. Anhand von ¹⁴C-Isotopenexperimenten konnte zudem von SÁRKÁNY et al. eine direkte Hydrierung von Acetylen zu Ethan nachgewiesen werden.^[50] Basierend auf diesen Arbeiten wird die Hydrierung von Acetylen in der Literatur als komplexes Netzwerk an Folge- und Parallelreaktionen beschrieben. Eine Übersicht des Reaktionsnetzwerkes ist in Abbildung 2.5 gezeigt.

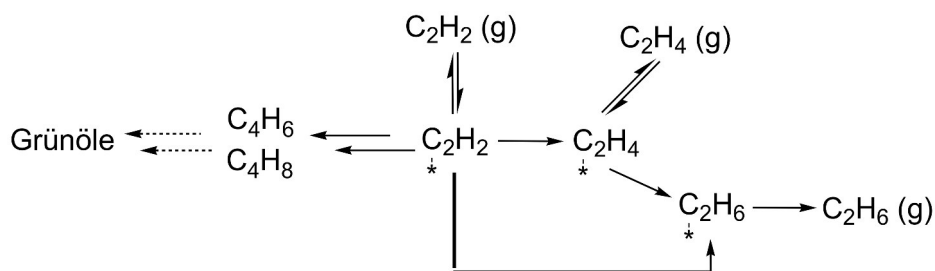


Abbildung 2.5: Vereinfachtes Reaktionsnetzwerk der Acetylenhydrierung an einer Katalysatoroberfläche.^[11]

Acetylen adsorbiert aus der Gasphase an eine Katalysatoroberfläche und wird zunächst durch stufenweise Wasserstoffaddition nach einem klassischen Horiuti-Polanyi-Mechanismus^[51] zu Ethylen umgesetzt. Das gebildete Ethylen kann entweder von der Oberfläche desorbieren oder in einer Folgereaktion mit Wasserstoffatomen weiter zu Ethan reagieren. Parallel dazu kann Acetylen direkt zu Ethan hydriert oder zu C_4 -Bausteinen oligomerisiert werden, die in der Literatur^[52–55] als Vorstufen zu C_{8+} -Kohlenwasserstoffen (Grünöle) diskutiert werden.

2.3.3 Mechanismus der Acetylenhydrierung

Aufgrund der Vielzahl an Publikationen, die sich mit der Acetylenhydrierung bei unterschiedlichsten Reaktionsbedingungen befassen, ist es nahezu unmöglich einen allgemein gültigen Reaktionsmechanismus zu formulieren. In der Literatur werden sowohl Rideal-Eley-Ansätze als auch Langmuir-Hinshelwood-Modelle als mögliche Varianten für die Acetylenhydrierung beschrieben, wobei ein LH-Mechanismus zwischen adsorbierten Acetylenintermediaten und Wasserstoffatomen als wahrscheinlicher gilt.^[56–60]

Die Adsorption von Acetylen und Ethylen an einer Katalysatoroberfläche kann assoziativ oder dissoziativ verlaufen.^[52, 60] In der Literatur werden verschiedene C₂-Spezies und Kohlenstoffablagerungen beschrieben, die an den einzelnen Reaktionsschritten beteiligt sind. YATES^[61] und BASHIN^[62] beobachteten bei der Acetylenadsorption an η -Al₂O₃ und γ -Al₂O₃ mittels IR-Spektroskopie zwei unterschiedlich stark gebundene Acetylenspezies, die on-top oder parallel zur Oberfläche gebunden sind. Anhand von XPS- und LEED-Untersuchungen konnten KESMOMDEL et al. an Pt(111)- und TYSOE et al. an Pd(111)-Oberflächen weitere Ethylidin- und Vinylidenspezies nachweisen.^[63, 64]

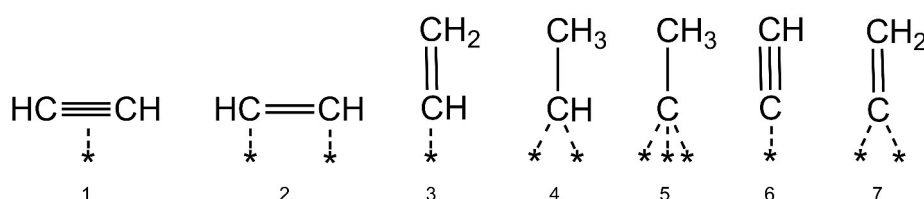


Abbildung 2.6: Oberflächenspezies von Acetylen nach Bos et al.^[65]

Bei der assoziativen Adsorption von Acetylen entsteht eine π -gebundene Spezies (1), die zunächst in eine di- σ -gebundene Form (2) und anschließend in die Vinylspezies (3) übergeht, welche selektiv zu Ethylen hydriert wird (siehe Abbildung 2.6). ORMEROD et al.^[66] zeigen, dass sich unter UHV-Bedingungen an Pd(111)-Oberflächen ausgehend von Spezies (1) und (2) bei Temperaturen oberhalb 25°C Vinylidenspezies (7) bilden, die wie die Acetylide (6) direkt über eine dissoziative Adsorption von Acetylen entstehen können. Die Rolle der Vinylidenspezies (7) wird in der Literatur kontrovers diskutiert. GALT diese zunächst als Precursor für die Hydrooligomerisierung zu C₄- bis C₆-Spezies und Grünölen,^[52, 67] zeigen quantenchemische Berechnungen von NAKATSUJI et al.^[56] und kinetische Untersuchungen von VINCENT und GONZALES,^[59] dass die Hydrierung von Acetylen zu Ethylen in zwei Schritten über die Bildung eines Vinylidenintermediates verläuft. Mehrfachgebundene Oberflächenintermediate wie Ethyliden (4) und Ethylidin (5) sind Zwischenstufen für die Ethanbildung und können ebenfalls durch Adsorption von Ethylen gebildet werden.^[60, 65]

Bereits 1945 postulierte SHERIDAN, dass die Adsorption und Hydrierung von Acetylen an Nickel über die Bildung von partiell hydrierten Kohlenwasserstoffverbindungen an der Katalysatoroberfläche verläuft.^[41, 68] Dieses Konzept wurde von BOND für Palladiumkatalysatoren adaptiert.^[40] Die isomerisierte Form, ein di- σ -gebundenes Vinylradikal, wird als Zwischenstufe für die Ethanbildung und Polymerisationsprodukte diskutiert. Durch die Addition eines weiteren Wasserstoffatoms geht das di- σ -gebundene Intermediat in eine ethylenähnliche Spezies über, die weiter zum Ethan reagieren kann. Die Art der Wasserstoffadsorption und Übertragung bleibt weitestgehend unbeantwortet und kann entweder über ein benachbartes, adsorbiertes Vinylradikal oder durch adsorbierte Wasserstoffatome erfolgen (Abbildung 2.7). Generell verläuft die Adsorption

von Wasserstoff an Palladium dissoziativ. Neben der Adsorption wird Wasserstoff durch Absorption und Bildung von wasserstoffarmen α -Pd- sowie wasserstoffreichen β -Pd-Hydridphasen (α -PdH, β -PdH) in das Metallgitter eingetragen.^[65] Wasserstoffatome aus diesen Hydridphasen können an die Katalysatoroberfläche wandern und dort an der Hydrierung teilnehmen. Subsurface-Wasserstoff der β -PdH Phase besitzt dabei im Vergleich zur α -PdH Phase eine höhere Aktivität, gleichzeitig aber eine niedrigere Ethylenselektivität und begünstigt die vollständige Hydrierung von Acetylen zu Ethan.^[4, 69]

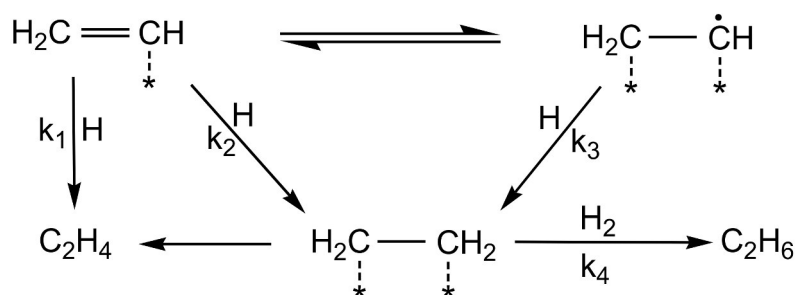


Abbildung 2.7: Mechanismus der Acetylenhydrierung an einer Pd-Oberfläche nach BOND.^[40]

McGOWN et al.^[47, 70] untersuchten die Acetylenhydrierung an Pd/Al₂O₃-Katalysatoren unter Verwendung von C₂H₂/C₂H₄-Mischungen mit relativ hohen Acetylenanteilen in der Gasphase (2 Vol.%). Ausgehend von der Annahme, dass die Gleichgewichtskonstante der Adsorption von Acetylen an Palladium ca. 2000-mal größer ist als für Ethylen,^[46] wird die Bildung von Ethan auf die Existenz von zwei unterschiedlichen Aktivzentren zurückgeführt. An den Aktivzentren X wird sowohl Acetylen als auch Ethylen hydriert. Die Adsorption ist thermodynamisch kontrolliert. An Y-Zentren wird bevorzugt Ethylen adsorbiert und zu Ethan umgesetzt. MARGITFALVI et al. untersuchten unter Anwendung einer *Double Labelling* Methode die Hydrierung von Acetylen/Ethylen-Gemischen an Pd black. Bei niedrigen Acetylenkonzentrationen und hohen Wasserstoffpartialdrücken konnten sie eine verstärkte Bildung von Ethan und C₄-Oligomeren beobachten.^[71] Aus ¹⁴C-Experimenten kann die Bildung von Ethan auf die Hydrierung von Ethylen zurückgeführt werden. Bei sehr hohen Acetylenpartialdrücken wird dieser Reaktionsweg vollständig unterdrückt und eine direkte Hydrierung des Acetylens über stabile Ethylidinintermediate zu Ethan wird beobachtet.^[65] Daraus leiten MARGITFALVI et al. einen Mechanismus für die Acetylenhydrierung ab, der drei unterschiedliche Reaktionswege für die Umsetzung von Acetylen an der Katalysatoroberfläche beinhaltet (Abbildung 2.8).

Der erste Pfad ist die direkte Hydrierung von Acetylen zu Ethan über eine Ethylidinspezies (II), die durch Wasserstoffaddition in Ethylen (III) und schließlich in Ethan umgewandelt wird. Wird π -gebundenes, parallel zur Oberfläche adsorbiertes Acetylen (I) in eine di- σ -gebundene Form (IV) transformiert, führt dies entweder zur Oligomerisierung oder durch H-Addition zu einer Vinylspezies (V), die weiter zu Ethylen umgesetzt wird. Die dritte Route ist die Totalhydrierung des Vinylintermediates (V) über Ethylen (III) zu Ethan.

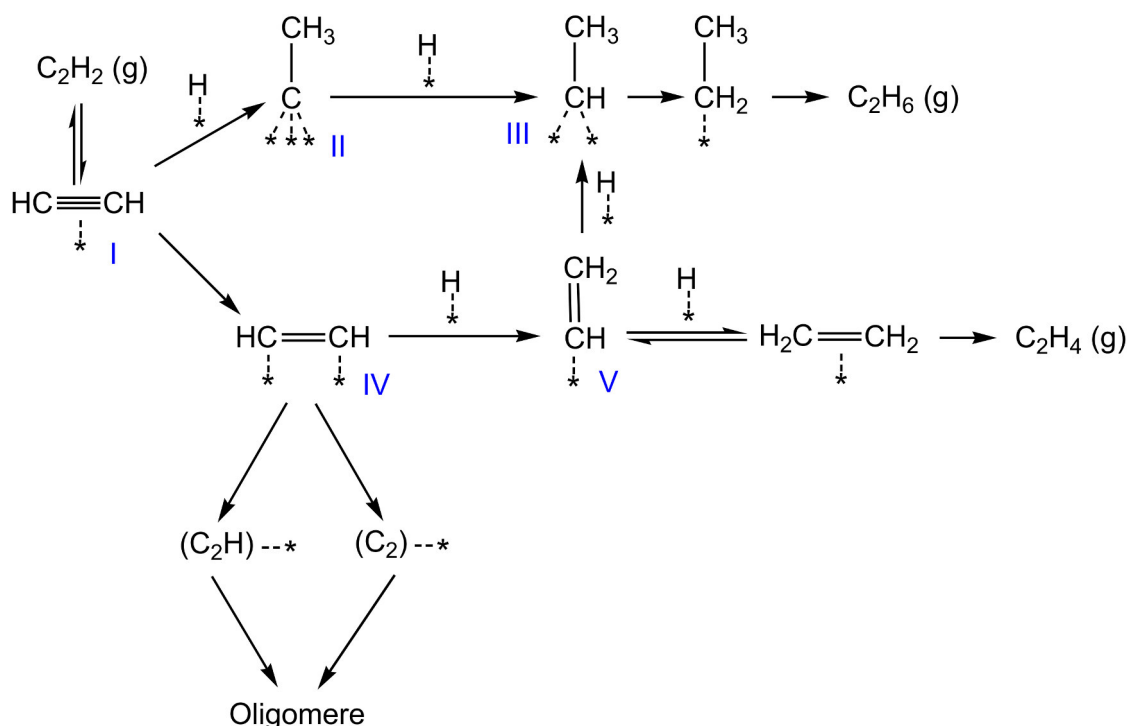


Abbildung 2.8: Mechanismus der Acetylenhydrierung nach MARGITFALVI.^[71]

Analog zu BOND^[40] beobachteten AL-AMMAR und WEBB die Bildung einer C_2H_x -Spezies (mit $x=1.4$ für Palladium), die einen Wasserstofftransfer zwischen assoziativ und dissoziativ adsorbierten Acetylen spezialisiert ermöglicht (Abbildung 2.9).^[72] Aus Isotopenexperimenten an Pd/SiO₂-Katalysatoren mit ¹²C-Acetylen und ¹⁴C-Ethylen wird ersichtlich, dass der Anteil von ¹⁴C-Ethan sehr klein ist im Vergleich zu ¹²C-Ethan, das aus der Hydrierung von ¹²C-Acetylen erhalten wird.^[73] Somit spielt die Desorption-Readsorption von gebildetem Ethylen nur eine untergeordnete Rolle. Ausgehend von früheren Beobachtungen postulieren AL-AMMAR und WEBB die Existenz von drei unterschiedlichen Aktivzentren, an denen Acetylen und Ethylen unabhängig voneinander adsorbieren.^[49, 72] An Aktivzentren des Typs I wird Acetylen selektiv zu Ethylen hydriert, an Zentren vom Typ II wird Acetylen direkt zu Ethan umgesetzt. Typ III-Zentren sind aktiv für die Hydrierung von Ethylen, nicht aber für Acetylen.

In der Literatur finden sich Hinweise, dass die von AL-AMMAR und WEBB postulierten Typ III-Zentren auf dem Trägermaterial der Katalysatoren liegen und die Hydrierung von Ethylen über einen Spillover-Effekt erfolgt. Wasserstoffatome werden dabei vom Metall über Polymerisationsprodukte auf den Träger übertragen.^[46, 74] Nach THOMSON und WEBB ist das aktive Zentrum der Ethylenhydrierung zu Ethan eine stabile C_xH_y -Phase, die auf der Katalysatoroberfläche durch Zerfall adsorbierter C_2H_x -Spezies entsteht.^[75] Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist dabei ein Wasserstofftransfer von C_xH_y auf ein benachbartes Olefinmolekül. SÁRKÁNY et al.^[76] zeigen anhand von ¹⁴C-Isotopenexperimenten, dass mit steigender Desaktivierung von Pd/Al₂O₃-

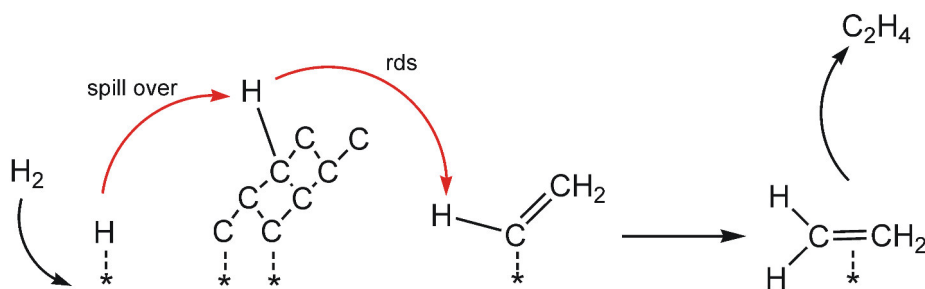


Abbildung 2.9: Mechanismus der Acetylenhydrierung über einen Wasserstofftransfer von einer C₂H_x-Spezies auf eine Vinylspezies.^[58, 59]

Katalysatoren, die Aktivität bezüglich der Acetylenhydrierung kaum beeinflusst wird, die Selektivität zu Ethan aber deutlich ansteigt. Daraus schlussfolgern die Autoren, dass durch die Bildung von Hydropolymeren auf der Katalysatoroberfläche mehr Wasserstoff für die Hydrierung von Ethylen zur Verfügung steht und diese Route der Ethanbildung gegenüber der direkten Bildung aus Acetylen überwiegt. McGOWN et al.^[70] kommen zu gleichen Schlussfolgerungen.

Kinetische Untersuchungen von BORODZINSKI und GOLEBIOWSKI an Pd/ α -Al₂O₃-Katalysatoren zeigen, dass mit steigenden Ethylenpartialdrücken die Selektivität zu Ethan ansteigt, die Umsatzrate von Acetylen aber unbeeinflusst bleibt und somit mindestens zwei unterschiedliche Aktivzentren vorliegen, an denen Acetylen und Ethylen unabhängig voneinander umgesetzt werden.^[77] Diese werden zunächst als A-Zentren für die Acetylenhydrierung und E-Zentren für Ethylenhydrierung definiert. Unabhängig vom Ethylenpartialdruck durchläuft die auf den H₂-Partialdruck normierte Umsatzrate des Alkins mit steigendem Acetylenpartialdruck ein Maximum und erreicht bei hohen Partialdrücken einen konstanten Wert. BORODZINSKI et al.^[78] schließen daraus, dass es einen weiteren Reaktionspfad für die Acetylenhydrierung geben muss, bei dem eine konkurrierende Adsorption von Acetylen und Wasserstoff an Pd-Zentren keine Rolle spielt (A₁- und A₂-Aktivzentren). Nach Beobachtungen von AL-AMMAR und WEBB sind durch die Ausbildung von stabilen C_xH_y-Phasen im stationären Zustand nur 7% der Pd-Oberfläche eines Katalysators zugänglich.^[73] Basieren darauf schlussfolgern BORODZINSKI et al., dass die unterschiedlichen Aktivzentren auf der zugänglichen Pd-Oberfläche gebildet werden und durch dissoziativ adsorbierte Acetylenintermediate, C_xH_y-Polymere und Kohlenstoff räumlich voneinander getrennt werden (Abbildung 2.10).^[79]

Eine aktive Spezies der Ethylenhydrierung zu Ethan ist ein di- σ -gebundenes Intermediat, bei dem die C-C-Bindung parallel zur Katalysatoroberfläche angeordnet ist.^[57] Spektroskopische Untersuchungen von GATES und KESMODEL zeigen, dass Ethylen an Pd(111)-Oberflächen als Ethylidinspezies an drei Palladiumatomen koordiniert wird.^[80] BORODZINSKI und GOLEBIOWSKI postulieren, dass die A₁-Aktivzentren von einem einzelnen Palladiumatom gebildet werden

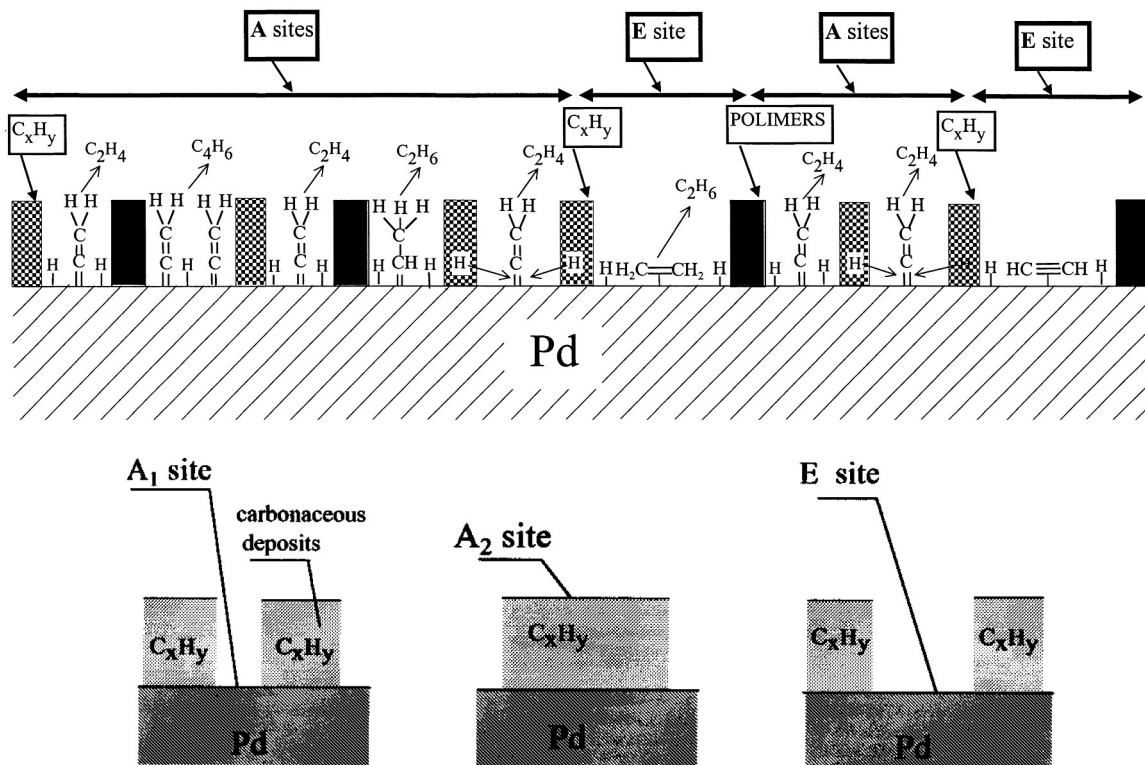


Abbildung 2.10: Aktivzentren einer Palladiumoberfläche nach BORODZINSKI et al.^[77, 78].

und damit für diese Form der Ethylenadsorption nicht in Frage kommen. Monte-Carlo-Simulationen^[81] zeigen, dass die on-top Adsorption der Ethylenmoleküle aufgrund der räumlichen Ausdehnung bei einer senkrechten Ausrichtung zur Oberfläche ungünstig ist (Abbildung 2.11). Die kleineren A-Zentren sind somit für Ethylenmoleküle und Adsorbate, die nur ein Pd-Atom benötigen, sterisch nicht zugänglich.^[79]

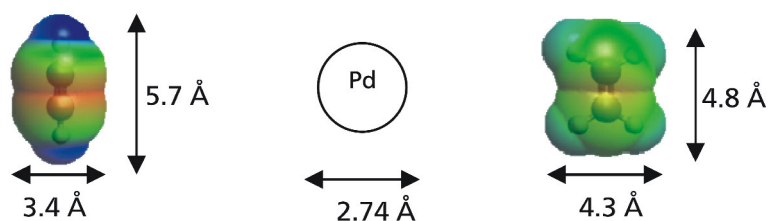


Abbildung 2.11: Van der Waals-Radien von Palladium, Acetylen und Ethylen.^[82]

Acetylen wird an den A-Zentren entweder senkrecht zur Oberfläche als Vinyliden oder parallel zur Oberfläche als π -gebundenes Intermediat adsorbiert. An A_1 -Zentren können Wasserstoff und Acetylen in einer Konkurrenzadsorption an die Oberfläche gebunden werden. Acetylen wird an den A_1 -Zentren zu Ethylen, Ethan und C_4 -Oligomeren umgesetzt. Die A_2 -Zentren befinden sich auf den kohlenstoffreichen C_xH_y -Phasen, an denen nur Acetylen adsorbieren kann und über einen Spillover-Mechanismus nach AL-AMMAR zu Ethylen hydriert wird (Abbildung 2.12). E-

Zentren bestehen aus relativ großen Zwischenräumen, an denen Ethylen als Ethylidin fest an die Katalysatoroberfläche gebunden und zu Ethan hydriert wird (Abbildung 2.13).

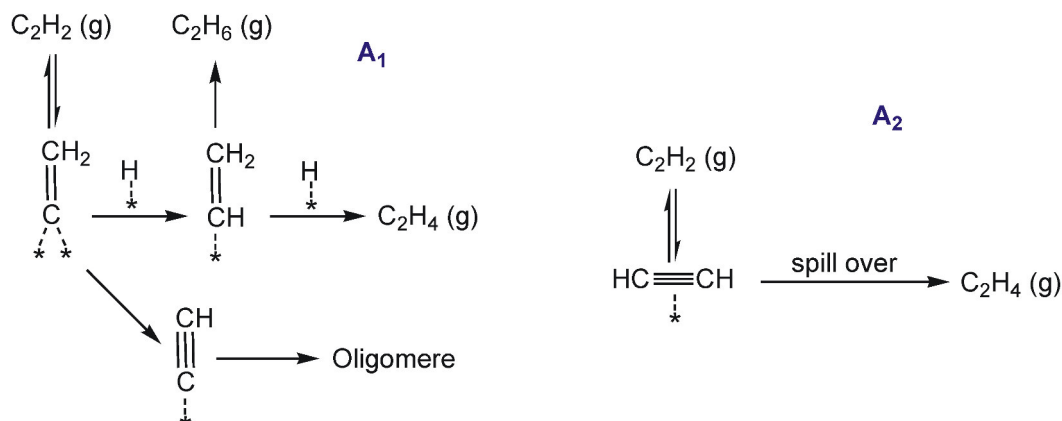


Abbildung 2.12: Reaktionsmechanismen der Acetylenhydrierung an A_1 - und A_2 -Aktivzentren nach BORODZINSKI et al.^[77]

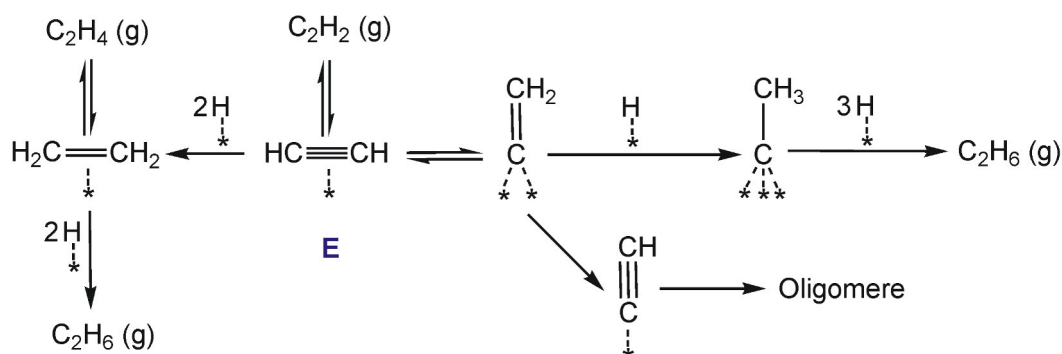


Abbildung 2.13: Reaktionsmechanismus der Acetylenhydrierung an E -Aktivzentren nach BORODZINSKI et al.^[77]

BORODZINSKI und GOLEBIOWSKI diskutieren in ihrer Arbeit ein weiteres Aktivzentrum E_S , das sich auf dem Trägermaterial (z. B. $\gamma-Al_2O_3$) befindet.^[77] Dort wird Ethylen adsorbiert und über einen Spillover-Mechanismus von Wasserstoff hydriert, der zunächst dissoziativ an ein Metallzentrum adsorbiert und über Polymerisationsprodukte auf den Träger übertragen wird. Die Autoren schließen die Existenz dieses Aktivzentrums für $\alpha-Al_2O_3$ -geträgerte Katalysatoren aus.

2.3.4 Oligomerisierung und Grünölbildung

Die Oligomerisierung und Polymerisation von Acetylen zu C_4 - und höheren Kohlenwasserstoffen, welche auch als Grünöle bezeichnet werden, während der Hydrierung stellen vor allem in der industriellen Praxis ein großes Problem dar. In der Literatur werden unterschiedliche Mechanismen der Grünölbildung diskutiert. Als Schlüsselintermediate gelten π -gebundenes

Acetylen und dissoziativ gebundene Acetylenadsorbate, die ohne Einfluss adsorbierter Wasserstoffatome miteinander reagieren können. Mit der Vinylidenspezies reagiert π -gebundenes Acetylen zu einem C_4 -Intermediat, das in einem weiteren Schritt in 1,3-Butadien übergeht (Abbildung 2.14).^[79] Nach SHERIDAN^[68] verläuft die Bildung von Polymerisationsprodukten analog einer radikalischen Olefinpolymerisation ausgehend von π -gebundenem Acetylen und einem Vinylradikal. Ein weiterer postulierter Mechanismus, in dem π -gebundenes Acetylen mit einem Acetylenmolekül aus der Gasphase nach einer Rideal-Eley-Kinetik reagiert,^[79] wird in kinetischen Untersuchungen von BORODZINSKI^[83] ausgeschlossen.

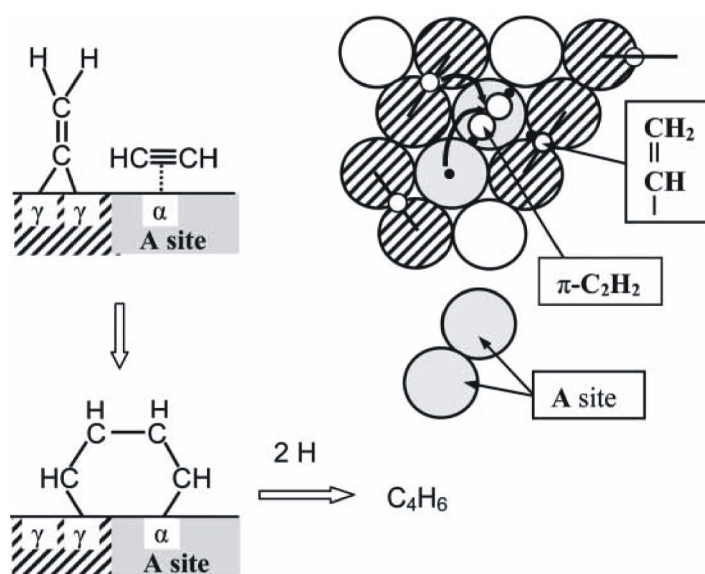


Abbildung 2.14: Mechanismus der 1,3-Butadien-Bildung über π -gebundenes Acetylen und Vinyliden.^[79]

SÁRKÁNY et al.^[76, 84] untersuchten die Oligomerisierung von Acetylen unter industriellen tail-end Bedingungen an Pd/Al_2O_3 -Katalysatoren. Die gebildeten Polymerisationsprodukte setzen sich hauptsächlich aus flüchtigen C_4 -Spezies, flüssigen C_8 - C_{10} -Paraffinen sowie olefinischen Komponenten und kurzkettigen Carboxylsäuren zusammen. Alle getesteten Katalysatoren zeigten in Langzeittests bis 100 Stunden einen konstanten Acetylenumsatz, wiesen aber deutliche Selektivitätsverluste bezüglich Ethylen auf. SÁRKÁNY et al. erklären dies über die steigende Bedeckung der Katalysatoroberfläche mit den Polymerisationsprodukten, die einen Wasserstofftransfer vom Metall auf den Träger und somit eine Hydrierung von Ethylen zu Ethan begünstigen. Mit Zugabe von CO zum Feedgas konnte die Selektivität zu Ethan verringert werden. Die Autoren erklären dies mit der Annahme, dass CO den Spillover von Wasserstoff auf das Trägermaterial verhindert. Langzeitmessungen an Pd/Al_2O_3 und Pd/SiO_2 -Katalysatoren von BATTISTON et al.^[85] zeigen mit Zugabe von CO zum Reaktionsgas eine deutliche Desaktivierung der Katalysatoren durch steigende Bedeckung der Katalysatoroberfläche mit höhermolekularen, organischen

Komponenten. Gleichzeitig konnte eine Selektivitätssteigerung bezüglich Ethylen beobachtet werden. BATTISTON et al. vermuten, dass CO die Bildung höherer Polymerisationsprodukte begünstigt und die Katalysatordeaktivierung beschleunigt.

Detaillierte Untersuchungen von AHN et al.^[54, 55] zum Mechanismus der Grünölbildung an Pd/SiO₂ zeigen, dass mit sinkendem H₂/C₂H₂-Verhältnis die Selektivität zu C₄-Kohlenwasserstoffen ansteigt. Die Konzentration an 1,3-Butadien durchläuft analog einer Folgereaktion ein Maximum mit zunehmender Katalysatordeaktivierung. Daraus schließen die Autoren, dass 1,3-Butadien als Precursor für die Bildung der Butene sowie höherer Polymerisationsprodukte dient (Abbildung 2.15). Die Katalysatordeaktivierung verläuft über drei Stadien.^[55] In Phase I lagern sich große Mengen an 1,3-Butadien und Butenen an der Palladiumoberfläche ab, die in Phase II zu höheren Kohlenwasserstoffen (Grünölen) polymerisieren und auf das Trägermaterial wandern. In Phase III wird die Katalysatoraktivität durch Blockierung der Aktivzentren drastisch reduziert und die Wasserstoffdiffusion durch die Ausbildung eines Flüssigkeitsfilms der Grünöle gehemmt, die teilweise reversibel auf der Katalysatoroberfläche gebunden sind. So können C₈- bis C₁₀-Spezies bei hohen Temperaturen wieder von der Katalysatoroberfläche entfernt werden (Schritt 6 in Abbildung 2.15).

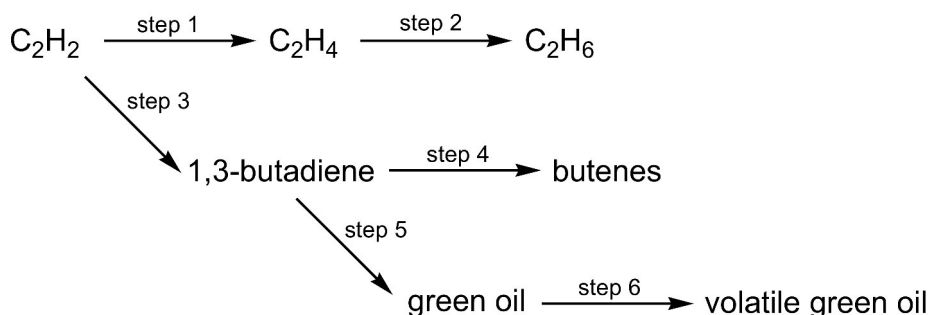


Abbildung 2.15: Reaktionsschema der Grünölbildung nach AHN et al.^[54]

2.3.5 PdH- und PdC-Phasen

In Kapitel 2.3.3 wurde bereits darauf hingewiesen, dass Wasserstoff dissoziativ an Palladium adsorbiert und die Wasserstoffatome in den oberen Palladiumschichten bevorzugt in Oktaederlücken des kubisch flächenzentrierten (fcc) Metallgitters eingetragen werden (siehe Abbildung 2.16).^[86] Während der reversiblen Umwandlung von der wasserstoffarmen α -Pd (α -PdH_x; 0.03 < x < 0.1) zur wasserstoffreichen β -Pd Hydridphase (β -PdH_x; 0.6 < x < 1) wird das Pd-Gitter ausgedehnt, wodurch die strukturellen und elektronischen Eigenschaften des Palladiums verändert werden.^[87–89]

DFT-Rechnungen zeigen, dass die stabilste PdH-Phase ein H/Pd-Verhältnis von 0.75:1 aufweist. Die Ausdehnung des Pd-Gitters beträgt ungefähr 3.2%.^[90] Wasserstoffatome, die aus

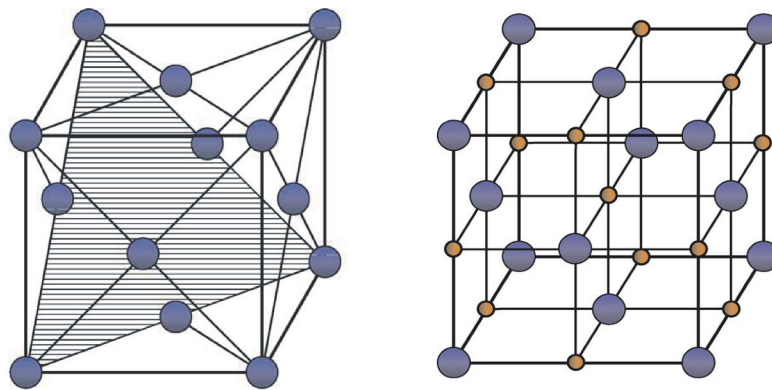


Abbildung 2.16: Pd(111)-Fläche im fcc-Gitter (links) und besetzte Oktaederlücken der Pd-Elementarzelle (rechts) für β -PdH mit einem H/Pd-Verhältnis von Eins.^[86]

den Hydridphasen zurück an die Oberfläche wandern, begünstigen die Totalhydrierung von Acetylen zu Ethan und sind somit deutlich unselektiver als Oberflächenwasserstoff.^[69, 91] DFT-Rechnungen von TESCHNER et al.^[88] demonstrieren, dass Wasserstoff zunächst dissoziativ an eine Pd(111)-Oberfläche adsorbiert und erst bei einem Bedeckungsgrad von einer Monolage (ML) subsurface-Hydridphasen gebildet werden. Die Energiebarriere für die Bildung von bulk-Pd-Hydridphasen ist mit 0.2-0.1 eV geringer als die der Absorption von Wasserstoff in subsurface-Regionen (0.4 eV). Somit wird bei hohen Wasserstoffkonzentrationen die Diffusion in tiefer liegende Pd-Schichten bevorzugt.^[88] XAS-Messungen an der Pd-K- und Pd-L₃-Kante geträgerter Pd-Katalysatoren von TEW et al. zeigen, dass die Bildung der unselektiven β -Pd-Hydridphase mit abnehmender Pd-Partikelgröße verringert wird. Mit sinkender Partikelgröße steigt das Verhältnis von Pd-Oberfläche zu Pd-Bulk an, gleichzeitig sinkt die Anzahl der Zwischengitterplätze im Metall.^[89]

ASPLUND^[92] untersuchte den Einfluss des Trägermaterials auf die Desaktivierung von Pd-Schalenkatalysatoren in der Acetylenhydrierung. Mit steigender Reaktionsdauer wird der flüssige Anteil der Polymerisationsprodukte in eine Koksschicht umgewandelt, welche die Katalysatorporen verstopft und zu deutlichen Stofftransportwiderständen und Aktivitäts- und Selektivitätsverlusten führt. Im Vergleich zu γ -Al₂O₃ ist α -Al₂O₃ inaktiv für die Koksablagung. Sowohl für den reinen Träger als auch für Pd/ α -Al₂O₃ Schalenkatalysatoren wurden nur sehr geringe Koksablagerungen (< 0.05 wt.%) nach 110 bzw. 120 Stunden Reaktionsdauer gefunden. Die Koksablagung auf reinem γ -Al₂O₃ kann ebenfalls vernachlässigt werden. Allerdings zeigen Pd/ γ -Al₂O₃ Katalysatoren nach derselben Reaktionszeit bis zu 7.5 wt.% Koksablagerungen. ASPLUND schließt daraus, dass die Koksablagung über eine Zwischenspezies verläuft, die an Pd-Zentren gebildet wird und über saure Zentren des Trägermaterials katalysiert wird.

FÁSI et al. unterscheiden drei Kategorien an Koksablagerungen, die sich entweder positiv auf das Reaktionsgeschehen auswirken („beneficial“) oder aber Katalysatordeaktivierungen verursachen („harmful“).^[93] Entscheidend ist der Wasserstoffanteil der einzelnen Koksspezies, die mikrokristalline oder amorphe Strukturen aufweisen können.^[94] Hydroooligomere und Polymere mit hohen Wasserstoffanteilen gehören tendenziell zur Gruppe der Koksablagerungen, die einen aktivitätsverringenden und/oder selektivitätssteigernden Effekt aufweisen können, wohingegen graphitische Ablagerungen mit geringen Wasserstoffgehalten hauptsächlich eine Verkokung der Katalysatoren bewirken. Bei niedrigen Wasserstoffpartialdrücken konnten LARSSON et al. zunächst einen Anstieg der Koksbildung mit steigendem Wasserstoffanteil in der Gasphase beobachten, nehmen aber gleichzeitig an, dass die Koksbildung bei Partialdrücken zwischen 12 kPa und 36 kPa ein Maximum durchläuft.^[95] Bei hohen Wasserstoffpartialdrücken wird die Koksbildung unterdrückt.

Durch Kohlenstoffablagerungen an der Pd-Oberfläche können C-Atome analog zu Wasserstoff ebenfalls in die subsurface-Region des Pd-Gitters wandern.^[88] DFT-Rechnungen von STUDDT et al. zeigen, dass die Adsorption von C-Atomen an Pd(211)-Zentren sowie die Migration in Oktaederlücken der subsurface-Regionen gegenüber der Adsorption an Pd(111)-Oberflächen und der Migration in Tetraederlücken energetisch günstiger ist.^[90] Die Bildung von subsurface-Kohlenstoff ist bis zu einem Bedeckungsgrad von $\theta_C = 0.25$ thermodynamisch bevorzugt. Erst danach wandern C-Atome in tiefere Pd-Schichten. Durch die subsurface C-Schichten wird die Bindungsenergie von Wasserstoff an der Pd-Oberfläche deutlich reduziert und der Bedeckungsgrad verringert.^[96] Dies hat zur Folge, dass die Migration von Wasserstoff und die Ausbildung unselektiver β -PdH Phasen reduziert wird.^[97]

In situ XPS-Untersuchungen der Propinhydrierung an Pd/ θ -Al₂O₃ zeigen, dass im Verlaufe der Hydrierung subsurface-Kohlenstoff und eine aktive PdC-Phase gebildet werden, die die Migration von bulk-Wasserstoff an die Katalysatoroberfläche verhindern (siehe Abbildung 2.17).^[91] Weitere Untersuchungen mit Acetylen und Propylen machen deutlich, dass mit kleiner werdender C-Anzahl im Molekül die Menge an Kohlenstoff, die sich in Palladium löst, ansteigt.^[98]

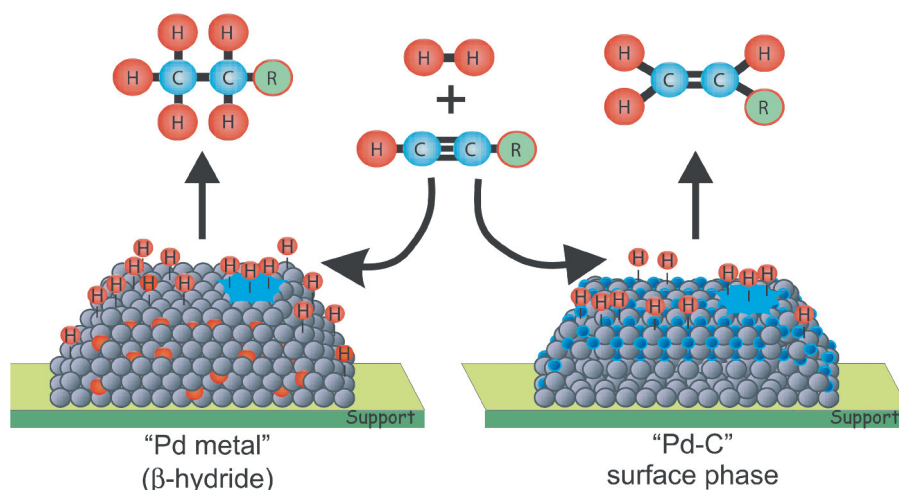


Abbildung 2.17: Einfluss von subsurface-Kohlenstoff auf die Wasserstoffdiffusion und die Selektivität der Acetylenhydrierung.^[69]

2.3.6 Katalysatoren für die Selektivhydrierung von Acetylen

Für die Adsorption von Molekülen an eine Metalloberfläche werden freie d-Orbitale der Metallatome benötigt, die als Elektronenakzeptoren fungieren. Wird die Anzahl freier d-Orbitale zu groß, werden die Adsorbate zu fest an die Oberfläche gebunden und können nicht weiter umgesetzt werden. Besitzen die Metalle hingegen keine freien d-Orbitale, werden Moleküle nur schwach adsorbiert und die Aktivität der Katalysatoren wird verringert.^[7] Neben diesem elektronischen Faktor (Ligandeneffekt) wird die Katalysatoraktivität ebenfalls über einen geometrischen Faktor bestimmt. Die Adsorptionszentren der Katalysatoroberfläche müssen derart vorliegen, dass Übergangszustände der Adsorbate und somit die Aktivierungsbarrieren der Reaktionen möglichst niedrige Energien besitzen (Ensemble-Effekt). Metalle der Gruppe VIIIB weisen bezüglich beider Kriterien ein Optimum auf. Ihr Aktivitätsverhalten in der Selektivhydrierung von Acetylen ergibt sich nach entsprechender Reihenfolge: $\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ni}, \text{Rh} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{Cu} > \text{Ir} > \text{Ru} > \text{Os} > \text{Au}$.^[7]

2.3.6.1 Pd-Katalysatoren

Die selektive Hydrierung von Acetylen an monometallischen Pd-Katalysatoren wird aufgrund der hohen Bedeutung von Ethylen als Grundchemikalie intensiv erforscht. ADURIZ et al.^[99] und GIGOLA et al.^[100] untersuchten die Struktursensitivität der selektiven Hydrierung von Acetylen unter front-end Bedingungen an Pd/ α -Al₂O₃-Katalysatoren. Beide Studien zeigen, dass die spezifische Aktivität der untersuchten Katalysatoren mit sinkender Partikelgröße bzw. mit steigender Dispersität abnimmt. Unter tail-end Bedingungen wurde für Pd/ γ -Al₂O₃-Katalysatoren von SÁRKÁNY et al. ein leichter Aktivitätsanstieg mit steigender Dispersität beobachtet.^[50] Gleichzeitig nimmt in allen Fällen die Selektivität bezüglich der Totalhydrierung ab. Nach SCHOLTEN

und KONVALINKA erfolgt die Bildung unselektiver β -PdH-Phasen bei RT erst ab einem Wasserstoffpartialdruck von 0.05 bar.^[101] Aufgrund des niedrigen Wasserstoffanteils unter tail-end Bedingungen (ca. 1 Vol.%) ist die Bildung der Hydridphasen eher unwahrscheinlich.^[99] SÁRKÁNY et al. erklären die hohe Ethanselektivität bei großen Metallpartikeln über eine Komplexierung von Acetylen (Ensemble-Effekt) durch mehrere Palladiumatome und eine daraus resultierende Transformation in eine Alkylspezies, die anschließend zu Ethan hydriert wird. Mit sinkender Partikelgröße nimmt die Zahl benachbarter Pd-Atome ab und damit auch die Totalhydrierung zu Ethan. Unter front-end Bedingungen begünstigt der hohe Wasserstoffanteil die Bildung unselektiver Hydride. Allerdings wurden an Pt/Al₂O₃ und Rh/Al₂O₃ vergleichbare Aktivitäts- und Selektivitätsverläufe in Abhängigkeit der Metalldispersität erhalten, die nicht über die Bildung von Hydridphasen in größeren Partikeln erklärt werden können.^[99] ADURIZ et al. greifen die Theorie der Acetylenkomplexierung für große Pd-Partikel auf und diskutieren gleichzeitig die verstärkte Adsorption von Ethylen an die Katalysatoroberfläche bei hohen Acetylenumsätzen (>50%). In Arbeiten von KOMHOM et al. konnte ein Einfluss der Kristallitgröße des Trägermaterials auf die Ethylenausbeute von Pd/ α -Al₂O₃-Katalysatoren beobachtet werden,^[102, 103] wobei die höchsten Ausbeuten für α -Aluminiumoxid mit niedrigen Kristallitgrößen und gleichzeitig hohen Pd-Dispersitäten erzielt wurden.

MA et al.^[104] und SHIN et al.^[105] untersuchten den Einfluss von Si bzw. MgO auf die Katalysatorperformance von Pd/Al₂O₃-Katalysatoren. In beiden Fällen können im Vergleich zu den unpromotierten Katalysatoren Selektivitätsverbesserungen bezüglich Ethylen beobachtet werden. Im Falle der MgO-Modifizierung wird die Acidität des Trägers verringert. Nach ASPLUND^[92] verläuft die Bildung von Kohlenstoffablagerungen, welche den Spillover von Wasserstoffatomen vom Metall auf den Träger und somit die direkte Hydrierung von Ethylen zu Ethan begünstigen, bevorzugt an sauren Zentren des Trägers. MA et al. begründen den Selektivitätsgewinn somit über eine verringerte Acetylenpolymerisation sowie begünstigte Ethylendesorption. Die Zugabe von Si zu Pd/Al₂O₃-Katalysatoren resultiert nach SHIN et al. in einer Verdünnung der Pd-Partikel an der Katalysatoroberfläche, wodurch weniger Pd-Ensembles gebildet werden, an denen Acetylen mehrfach koordiniert werden kann.

RUTA et al.^[106] beobachteten für die Umsetzung von Acetylen mit Wasserstoff (2 Vol.% C₂H₂, 4 Vol.% H₂ in Ar) an mit Pd-Nanopartikeln geträgerten Kohlenstoffnanofasern (CNF) mit zunehmender Partikelgröße zwischen 8 und 11 nm einen Aktivitätsanstieg. Für Pd-Partikel oberhalb der kritischen Partikelgröße von 11 nm blieb die Aktivität konstant. Die Autoren erklären dies über die Struktursensitivität der PdC_x-Bildung, die nach TESCHNER et al. für kleine Pd-Partikel zwar energetisch ungünstiger ist,^[91] aber für kleine Partikel ein größeres C/Pd-Verhältnis aufweist. Damit wird ein relativ hoher Anteil der Katalysatoroberfläche durch Kohlenwasserstoffablagerungen blockiert.^[106] RUTA et al. konnten keinen Einfluss der Partikelgröße auf die Ethylenselektivität feststellen. Im Gegensatz dazu beobachten DEN HARTOG et al. an

Pd/SiO₂-Katalysatoren für Pd-Partikel zwischen 1.6 und 6 nm mit steigender Kristallitgröße eine Zunahme der Ethylenselektivität.^[107] Analog zu RUTA et al. wird ebenfalls die Bildung von C_xH_y-Polymeren diskutiert, die jedoch eine promotierende Wirkung aufweisen. Nach dem Mechanismus von BORODZINSKI^[83] sind diese Kohlenwasserstoffablagerungen für die Bildung selektiver Hydrierzentren verantwortlich (vgl. Kapitel 2.3.3).

KANG et al. untersuchten den Einfluss von TiO₂ auf die Aktivität und die Selektivität von Pd/SiO₂-Katalysatoren in der Acetylenhydrierung bei einem 2:1-Verhältnis von H₂ zu C₂H₂.^[108] Wird TiO₂ als Trägermaterial verwendet sinkt die Aktivität im Vergleich zu Pd/SiO₂ deutlich ab, was auf eine verringerte Pd-Dispersität an der Katalysatoroberfläche bei TiO₂ zurückgeführt wird. Hohe Reduktionstemperaturen von 500°C zeigen im Vergleich zu 300°C einen zusätzlichen negativen Einfluss auf den Acetylenumsatz. Im Falle von Pd/SiO₂ wird dies auf ein Sintern der Pd-Partikel zurückgeführt. Für Pd/TiO₂-Katalysatoren wird eine starke Metall-Träger-Wechselwirkung (SMSI; strong metal support interaction) diskutiert, die bereits von TAUSTER in der Literatur für Pd/TiO₂ Systeme beschrieben wurde.^[109] Ti⁴⁺ wird partiell zu Ti³⁺ reduziert und die Oberfläche der Pd-Partikel teilweise mit TiO_x (x < 2) bedeckt (siehe Abbildung 2.18) und die Mehrzentrenadsorption von Acetylen verringert.^[110] Die Zugabe von TiO₂ zu Pd/SiO₂ resultiert somit in einer verbesserten Ethylenselektivität im Vergleich zu reinem Pd/SiO₂. Gleichzeitig wurde ein Rückgang der 1,3-Butadien-Bildung beobachtet, da durch den SMSI-Effekt die Anzahl benachbarter Pd-Atome für die Bildung unselektiver Acetylenadsorbate effektiv verringert wird.^[108]

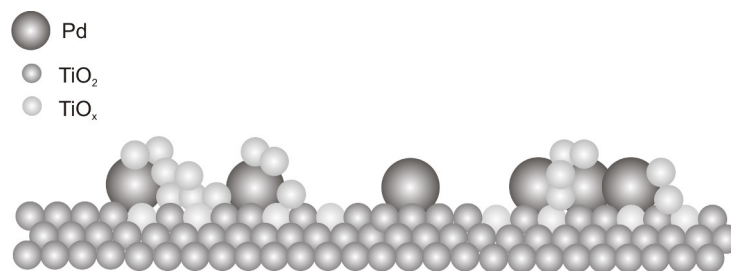


Abbildung 2.18: Schematische Darstellung der starken Metall-Träger-Wechselwirkung an Pd/TiO₂.

Der Einfluss der Pd-Partikelgröße von Pd/TiO₂-Katalysatoren auf Umsatz und Selektivität unter tail-end Bedingungen wurde von PANPRANOT et al. untersucht.^[111] Analog zu KANG et al. konnte mit steigender Dispersität des Palladiums eine Zunahme des Acetylenumsatzes beobachtet werden. Zusätzlich wurde ein Einfluss der TiO₂-Modifikation auf die Ethylenselektivität gefunden. Im Vergleich zu Anatas weist Rutil eine geringe Anzahl an reduzierten Ti³⁺-Spezies auf, die für die Metall-Träger-Wechselwirkung verantwortlich sind.^[111] An Pd/TiO₂-Katalysatoren, in denen TiO₂ in der Rutilmodifikation vorliegt, wird Ethylen aus dem Feedgas zu Ethan hydriert, so dass diese Systeme eine negative Ethylenselektivität aufweisen.

Generell wirken Alkine und Olefine aufgrund ihrer π -Bindungen als Pearson-Basen und werden fest an Oberflächen der Nebengruppenmetalle Pd, Rh und Ru adsorbiert.^[112] Dadurch wird einerseits durch Komplexbildung Metall ausgetragen (Leaching), andererseits führen Oligomerisierungsreaktionen zu einer Selbstdesaktivierung und damit zu geringen Katalysatorstandzeiten.^[28] BOITIAUX et al. untersuchten den Einfluss der Modifikation von Pd-Katalysatoren mit organischen Liganden, die als Elektronendonoren fungieren, auf die Selektivität der 1-Butin Hydrierung.^[112] Durch elektronenreiche Liganden kann Palladium teilweise abgesättigt und die Adsorption ungesättigter Kohlenwasserstoffe an die Metalloberfläche verringert werden. Bei der gleichzeitigen Adsorption von Piperidin als Ligand und CO als Sondenmolekül an Palladium konnte eine Rotverschiebung der CO-Adsorptionsbanden zu niedrigeren Wellenzahlen beobachtet werden. Durch die zusätzliche negative Ladung kommt es zu einer verstärkten π -Rückbindung Metall-CO in ein antibindendes Orbital $\text{CO}-\pi^*$, wodurch CO stärker an die Pd-Oberfläche gebunden wird. Gleichzeitig wird die Bindungsstärke Kohlenwasserstoff-Metall erniedrigt und somit die Selektivität bezüglich der Hydrierung zu 1-Buten erhöht sowie die Totalhydrierung verringert. BOITIAUX et al. konnten ebenfalls zeigen, dass dieser Effekt bei hohen Pd-Dispersitäten besonders stark ausgeprägt ist, wohingegen bei niedrigen Dispersitäten kaum ein Einfluss auf die Selektivität beobachtet werden konnte. Die Autoren erklären dies damit, dass bei großen Pd-Partikeln die zusätzliche negative Ladung im Bulk des Metalls verteilt und die Metall-CO Bindung kaum beeinflusst wird.

Unter industriellen Aspekten ist die Zugabe von Liganden, die zu einem Metallaustrag aus dem Katalysator führen können, nicht wünschenswert. Eine weitere Möglichkeit Palladium elektronisch abzusättigen aber ein Leaching zu verhindern, ist die Modifikation des Katalysators mit einem Zweitmetall, das ebenfalls als Elektronendonor agiert, gleichzeitig aber auf dem Träger verbleibt.^[112] Hier haben sich vor allem Metalle der Gruppe IB und insbesondere Silber als geeignet erwiesen.^[7]

2.3.6.2 Pd-Ag-Katalysatoren

ZHANG et al. untersuchten den Einfluss von Silber auf die Aktivität und Selektivität von Pd/Al₂O₃-Katalysatoren unter wasserstoffreichen front-end Bedingungen. Bei nahezu vollständigem Acetylenumsatz zeigte ein monometallischer Pd-Katalysator mit 3 wt.% Pd eine negative Ethylenselektivität, d. h. neben der Totalhydrierung von Acetylen zu Ethan erfolgte zusätzlich die Hydrierung von Ethylen aus dem Feedstrom.^[113] Ein mit 5.5 wt.% Silber promotierter Pd-Ag/Al₂O₃ Katalysator besaß eine niedrigere Aktivität, gleichzeitig stieg die Ethylenselektivität bei sehr hohen Acetylenumsätzen deutlich an. ZHANG et al. führen den Selektivitätsgewinn hauptsächlich auf einen geometrischen Ensemble-Effekt zurück. Durch die Zugabe von Silber wird die Anzahl benachbarter Pd-Atome an der Katalysatoroberfläche reduziert, wodurch weniger unselektive Zentren für die Acetylenmehrfachadsorption zur Verfügung stehen. Gleich-

zeitig wird durch Silber, dessen Wasserstoffadsorption vernachlässigbar ist,^[4] die Bildung von Pd-Hydridphasen verringert. Unter einem stöchiometrischen H_2/C_2H_2 -Verhältnis beobachteten PRASERTHDAM et al.^[114] ebenfalls einen Aktivitätsrückgang sowie einen Selektivitätsanstieg bezüglich Ethylen von Pd-Ag/ Al_2O_3 -Katalysatoren im Vergleich zu Pd/ Al_2O_3 . XPS-Messungen zeigen verringerte Pd $3d_{5/2}$ Bindungsenergien, die über die Bildung einer Pd-Ag-Legierung und einen damit verbundenen Ladungstransfer von Silber zu Palladium erklärt wird.^[115, 116] Dadurch werden Acetylen und Ethylen weniger stark an die Katalysatoroberfläche gebunden und die Desorption des Olefins begünstigt.^[117] Nach PRASERTHDAM et al. verhindern Silberatome in Nachbarschaft zu Palladium zusätzlich einen Wasserstofftransfer auf die Oberfläche des Trägermaterials und somit eine direkte Hydrierung von Ethylen zu Ethan (Abbildung 2.19).

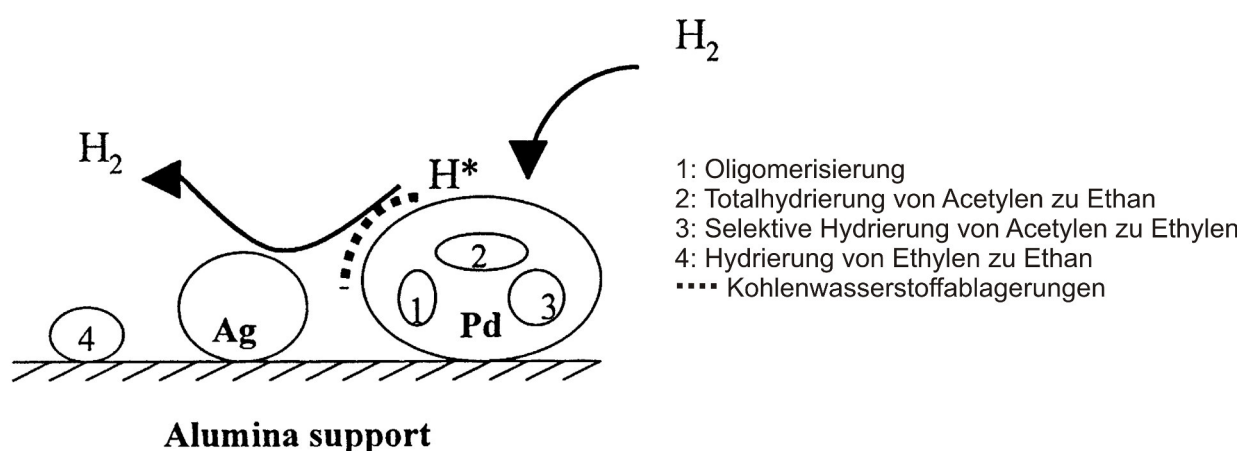


Abbildung 2.19: Aktivzentren der Acetylenhydrierung und Einfluss von Ag-Atomen auf Spillover-Wasserstoffatome.^[114]

STM-Aufnahmen von WOUDE et al. an $Pd_{0.67}Ag_{0.33}$ -Einkristallen zeigen, dass sich an (111)-Oberflächen, die bei $550^\circ C$ vorbehandelt wurden, nur 5.2% der Pd-Atome an der Oberfläche befinden. Die Pd-Oberflächenatome liegen dabei überwiegend als isolierte Zentren vor, die vollständig von Ag-Atomen umgeben sind. Im Falle einer (100)-Oberfläche konnte in der 1. Monolage kein Palladium gefunden werden.^[118] In beiden Fällen kann der hohe Silberanteil an der Oberfläche über die niedrige Segregationsenergie von Silber (≈ -28 kJ/mol) in Pd-Ag-Legierungen erklärt werden.^[119] Anhand von DFT-Rechnungen konnten GONZÁLEZ et al.^[120] an $Pd_{1-x}Ag_x$ (111)-Modelloberflächen ($x \approx 0.2$) die Stabilität verschiedener Oberflächenzusammensetzungen $Pd_{9-n}Ag_n/Pd_{1+n}Ag_{8-n}$ der ersten beiden Monolagen bestimmen (n beschreibt die Anzahl der Ag-Atome in der 1. ML). Modelloberflächen, bei denen sich ausschließlich Pd-Atome an der Oberfläche befinden (Pd_9/Pd_1Ag_8) sind energetisch am ungünstigsten. Sind alle Ag-Atome an der Oberfläche lokalisiert (Pd_1Ag_8/Pd_9) ist diese Anordnung gegenüber Pd_9/Pd_1Ag_8 um 100 kJ/mol stabiler (Abbildung 2.20).

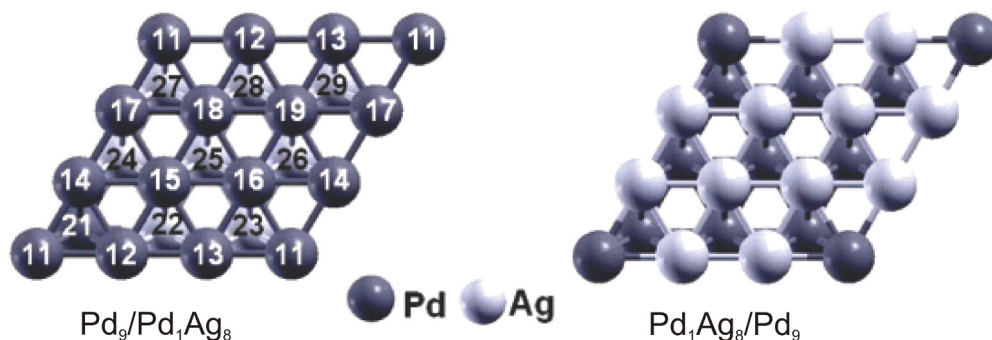


Abbildung 2.20: $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x(111)$ -Modelloberflächen einer 3×3 -Supercelle mit jeweils 9 Atomen pro Monolage.^[120]

Wechselwirkungen von Wasserstoff mit $\text{Pd}(111)$ sind um ca. 70 kJ/mol stärker als mit $\text{Ag}(111)$, so dass unter Hydrierbedingungen eine Restrukturierung der Pd-Ag Oberfläche zu erwarten ist.^[120] In Abhängigkeit vom Wasserstoffbedeckungsgrad θ_{H} wird die Pd-reiche Modelloberfläche durch Wasserstoffadsorption stabilisiert. Bereits bei $\theta_{\text{H}} \approx 1/4$ ML wird $\text{Pd}_9/\text{Pd}_1\text{Ag}_8$ soweit stabilisiert, dass die Segregation von Ag-Atomen an der Oberfläche thermodynamisch ungünstig wird. Gleichzeitig wird durch die Ag-reiche subsurface Region die Bildung von Hydriden unterdrückt, da die bevorzugten Zwischengitterplätze energetisch so ungünstig werden, dass Wasserstoff spontan ohne weitere Energiebarriere zurück an die Oberfläche wandert.

DFT-Rechnungen von SHETH et al.^[121] sowie Monte-Carlo-Simulationen von MEI et al.^[122] an Pd-Ag(111)-Oberflächen zeigen deutlich, dass mit zunehmendem Silberanteil der Pd-Ag Legierungen die Adsorptionsenergien von Acetylen, Ethylen sowie unterschiedlicher C_1 - und C_2 -Intermediate abnimmt. Acetylen, das an $\text{Pd}(111)$ bevorzugt über Pd_3 -Zentren an die Oberfläche adsorbiert, wird an $\text{Pd}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}/\text{Pd}(111)$ über Pd_2 -Zentren gebunden. Dabei wird die Struktur des gebundenen Acetylenkomplexes deutlich verändert und die Adsorptionsenergie von -172 kJ/mol auf -126 kJ/mol verringert.^[121]

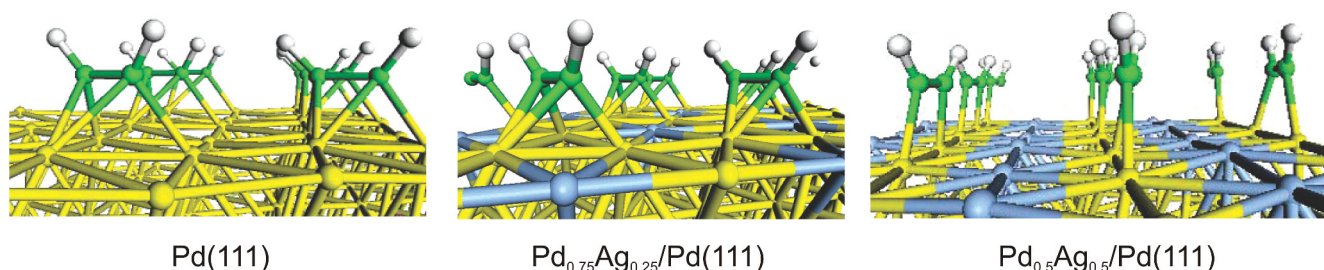


Abbildung 2.21: Adsorptionsgeometrie von Acetylen an $\text{Pd}(111)$ - und $\text{Pd-Ag}(111)$ -Oberflächen bei einer Bedeckung von 0.25 ML.^[121]

Im Gegensatz zu Acetylen wird Ethylen an $\text{Pd}(111)$ über eine di- σ -Bindung an Pd_2 -Zentren gebunden, die bei Zugabe von Silber vermehrt vorliegen. Die Geometrie des adsorbierten Ethy-

lenkomplexes selbst wird kaum verändert und die Adsorptionsenergien werden kaum beeinflusst (-82 kJ/mol an Pd(111), -70 kJ/mol an Pd_{0.5}Ag_{0.5}/Pd(111)). Bei einem Bedeckungsgrad von 0.33 ML sinkt die Adsorptionsenergie von Acetylen an Pd_{0.5}Ag_{0.5}/Pd(111) auf -60 kJ/mol, die von Ethylen auf -17 kJ/mol, so dass unter diesen Bedingungen die Desorption von Ethylen gegenüber der Hydrierung zum Alkan begünstigt ist.^[121] An Pd(111) berechneten MEI et al. eine scheinbare Aktivierungsenergie der Acetylenhydrierung von 44 kJ/mol, die für die Pd_{0.5}Ag_{0.5} Legierung nur noch 36 kJ/mol beträgt. Das Pd_{0.5}Ag_{0.5}/Pd(111)-Modellsystem weist eine höhere Ethylenselektivität als Pd(111) auf, was über die veränderte Adsorptionsgeometrie von Vinyladsorbaten und die damit resultierende beschleunigte Hydrierung zu Ethylen erklärt wird.^[122] An Pd_{0.5}Ag_{0.5}/Pd(111) wird Vinyl on-top an einzelne Pd-Zentren gebunden, wodurch die Aktivierungsbarriere der Hydrierung zu Ethylen deutlich herabgesenkt wird.

STUDT et al.^[5] ermittelten in DFT-Rechnungen die Adsorptionsenergien der schrittweisen Wasserstoffaddition an Acetylen in der Hydrierung zu Ethylen an Pd(111) und Pd-Ag(111) (siehe Abbildung 2.22). Ein Vergleich der beiden Systeme zeigt, dass an Pd-Ag(111) die Aktivierungsbarrieren der Ethylenhydrierung $E_{\text{hyd2}}^{\text{Pd}}$ energetisch höher liegt als für Pd(111), so dass Ethylen an Pd-Ag(111) bevorzugt desorbiert und nicht weiter zu Ethan hydriert wird.

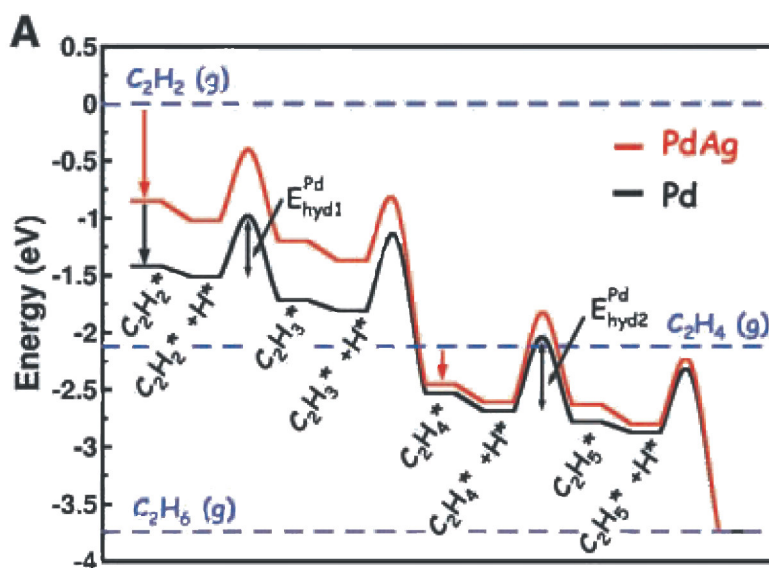


Abbildung 2.22: Berechnete Adsorptionsenergien von Acetylen und Ethylen an Pd(111) und Pd-Ag(111) nach STUDT et al.^[5]

2.3.6.3 Bi- und trimetallische Systeme

Obwohl in der industriellen Acetylenhydrierung fast ausschließlich Pd-Ag-Katalysatoren zum Einsatz kommen, werden in der Literatur weitere Metalle wie Au,^[123–125] Cu,^[74] Co^[126] oder Pb^[127] als Promotoren für Pd-Katalysatoren beschrieben. Ein großer Nachteil der Pd-basierten Katalysatoren ist der hohe Rohstoffpreis des Edelmetalls. STUDT et al.^[5, 90] haben für verschiede-

ne Pd- und Pd-freie Legierungen mittels DFT-Rechnungen die Adsorptionsenergien von Methylgruppen bestimmt. Gleichzeitig konnte durch eine Auftragung gegen die Metallkosten die Wirtschaftlichkeit der Systeme geprüft werden (Abbildung 2.23).

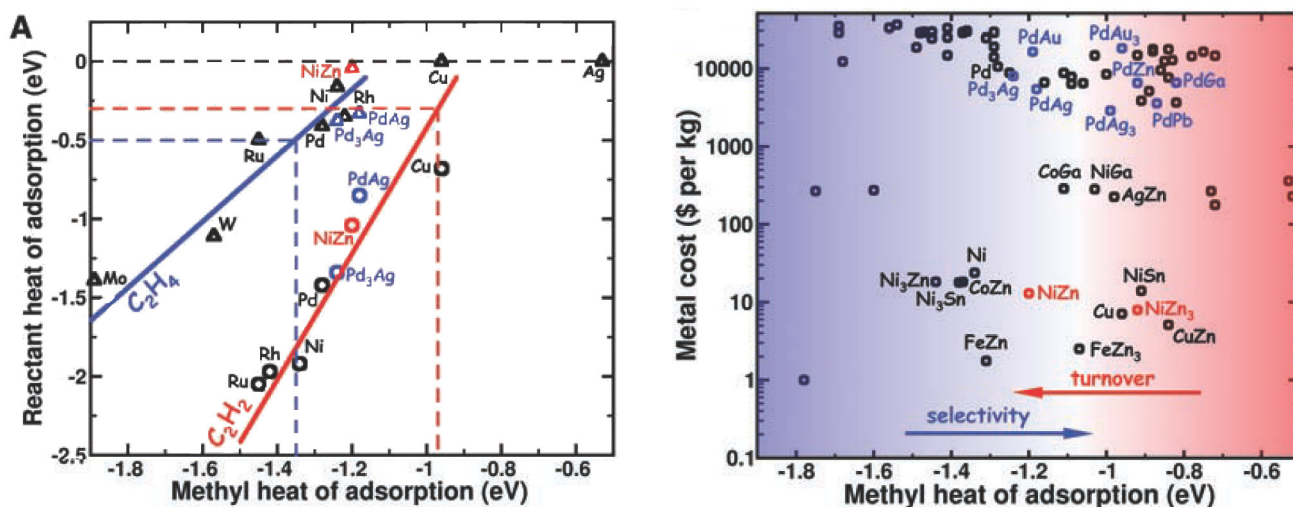


Abbildung 2.23: Adsorptionswärmen von CH₃ an Oberflächen unterschiedlicher Legierungen (links) sowie deren Rohstoffkosten (rechts).^[5]

Ausgehend von 70 verschiedenen Intermetallischen Phasen zeigen Legierungen von NiZn, CoGa, FeZn sowie PdGa eine hohe Selektivität bei gleichzeitig ausreichender Aktivität (Bereich zwischen den blauen und roten gestrichelten Linien). DFT-Rechnungen für NiZn(110) sowie Aktivitätsmessungen von STUDDT et al.^[5] bestätigen die hohe Selektivität von NiZn-Systemen, die auch aufgrund ihres niedrigen Preises auf sehr großes Interesse stoßen.

NIKOLAEV et al. untersuchten Pd-freie Au/Al₂O₃ und Au-Ni/Al₂O₃-Katalysatoren in der Selektivhydrierung von Acetylen.^[128, 129] Für monometallische Au/γ-Al₂O₃-Katalysatoren konnten bis 120°C keine Acetylenumsätze nachgewiesen werden, an bimetalischen Au-Ni/γ-Al₂O₃-Katalysatoren wurden hohe Umsätze und Ethylenselektivitäten von 100% erzielt. Die Autoren führen dies auf Goldnanopartikel zurück, die mit Ni-Atomen bedeckt und partiell von Au⁰ zu Au^{δ+} oxidiert werden. Dadurch wird der e⁻-Akzeptorcharakter der Goldnanopartikel erhöht und Acetylen sowie Ethylen werden fester an die Katalysatoroberfläche gebunden. JIA et al.^[130] fanden, dass die Adsorption von Acetylen und Wasserstoff an Au/Al₂O₃ irreversibel verläuft, Ethylen bei 0°C reversibel adsorbiert und somit hohe Selektivitäten der Goldsysteme erzielt werden können. In DFT-Rechnungen wurden für die Adsorption von Acetylen an Au/Ni(111) signifikant niedrigere Adsorptionsenergien als für die Adsorption an Ni(111) gefunden. Dies erklärt die höhere Aktivität der bimetalischen Au-Ni-Katalysatoren gegenüber der monometallischen Katalysatoren.^[131] PESTMAN et al. konnten zeigen, dass für bimetalische Pt-Ir/SiO₂ sowie Pt-Re/SiO₂-Katalysatoren die Bildung von Kohlenwasserstoffablagerungen nur eine untergeordnete Rolle für die Ethylenselektivität spielt.^[132]

Der Einfluss von Europium und Ytterbium als Promotoren für die Selektivhydrierung von Propin an Pd/SiO₂-Katalysatoren wurde intensiv von IMAMURA et al. erforscht.^[133, 134] Obwohl die Wasserstoffaufnahme des bimetallischen Yb-Pd/SiO₂ Katalysators unter Reaktionsbedingungen um das 12-fache höher war als für die Bildung stöchiometrischer β -PdH-Phasen benötigt, konnten in XRD-Messungen keine Änderungen der Gitterkonstanten des Pd-Gitters nachgewiesen werden. Die Autoren erklären dies über die Bildung thermodynamisch stabiler YbH₂- und YbH₃-Phasen. Für Ti-, Nb-, Ce- und La-promotierte Pd/SiO₂-Katalysatoren fanden KANG et al.^[135] sowie AHN et al.^[136] eine starke Metall-Träger-Wechselwirkung (SMSI) zwischen Pd und den resultierenden Seltenerdmetalloxiden, die zu einem Selektivitätsanstieg bezüglich Ethylen führt. Im Vergleich zu Pd/SiO₂ besitzt Pd-Nb₂O₅/SiO₂ eine höhere Aktivität, was auf eine zusätzliche Hydrierfähigkeit partiell reduzierter Nb-Oxide zurückgeführt werden kann, wodurch der SMSI-Effekt abgeschwächt wird.^[136] La₂O₃ promotierte Katalysatoren zeigen die höchste Ethylenselektivität sowie niedrige Bildungsraten von Grünölen.

2.3.6.4 Intermetallische Phasen

Basierend auf DFT-Berechnungen von STUDDT et al.^[5] wurde das System PdGa als potentieller Katalysator für die Selektivhydrierung von Acetylen intensiv untersucht.^[6, 137–141] Im Gegensatz zu Metalllegierungen, die mehr als eine Phase besitzen können, zeichnen sich Intermetallische Phasen (intermetallic compound, IC) durch ihre Homogenität und ihre geordnete Kristallstruktur aus.^[137] Ab initio Rechnungen zeigen für PdGa isolierte Pd-Atome, die jeweils von sieben Ga-Atomen umgeben werden (Abbildung 2.24). Dieses sogenannte „site isolation concept“ spielt in der Acetylenhydrierung eine wichtige Rolle, da durch isolierte Pd-Atome die Bildung mehrfach gebundener, unselektiver Intermediate verhindert wird.

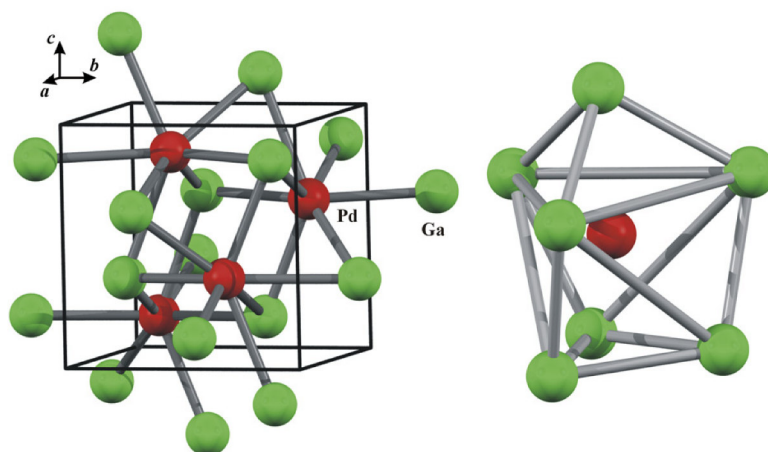


Abbildung 2.24: Kristallstruktur von PdGa, in der jedes Pd-Atom von sieben Ga-Atomen koordiniert wird.^[137]

Im Vergleich zu Pd/Al₂O₃ ist die Aktivität von PdGa deutlich geringer. Bei 200°C liegt die Anfangsaktivität der Intermetallischen Phase bei ca. 75% und bleibt über einen Testzeitraum von

20 Stunden stabil, die Ethylenselektivität bleibt konstant bei 75%. Der Pd/Al₂O₃ Katalysator zeigt eine deutliche Desaktivierung mit fortlaufender Reaktionszeit sowie eine niedrige Ethylenselektivität von 20%. Neben PdGa wurden auch Pd₃Ga₇^[6, 140] und Pd₂Ga^[141] untersucht. Sowohl für PdGa- als auch für Pd₃Ga₇-Systeme konnte in XPS-Untersuchungen kein Eintrag von H- oder C-Atomen in die Gitter der Intermetallischen Phasen beobachtet werden. XRD-Messungen zeigen ebenfalls nur eine sehr geringe Ausdehnung des Gitters. Bis zu Temperaturen von 300°C werden keine Phasenumwandlungen und Sintern der Metallatome beobachtet. Die Autoren erklären die hohe Stabilität der Intermetallischen Phasen über kovalente Bindungen zwischen den Metallatomen.^[140] Oberflächenuntersuchungen an PdGa und Pd₃Ga₇ zeigen allerdings, dass in beiden Systemen die Oberfläche hauptsächlich mit Ga₂O₃ bedeckt ist und sich die Oberflächenzusammensetzung deutlich vom Bulk unterscheidet. Durch chemisches Ätzen der Oberfläche mit einer Ammoniaklösung kann die Menge an Ga₂O₃ an der Oberfläche verringert und die Aktivität der ICs erhöht werden.^[6]

2.4 Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten (ILs) sind Salze, die einen sehr niedrigen Schmelzpunkt (< 100°C) aufweisen und bei Raumtemperatur überwiegend flüssig vorliegen. Aufgrund ihres vernachlässigbaren Dampfdrucks werden sie in der Chemie hauptsächlich als Lösungsmittel und Additive eingesetzt und können in späteren Schritten der Produktaufbereitung leicht abgetrennt werden.^[142] Die Darstellung vieler Ionischer Flüssigkeiten erfolgt über einen direkten Syntheseweg, in dem durch die Alkylierung von Aminen oder Phosphanen gleichzeitig das Alkylkation sowie das Anion erhalten werden. Alternative Routen über Ionentausch der Alkylierungsprodukte mit Säuren oder Reaktionen mit Metallsalzen liefern ebenfalls eine Bandbreite an unterschiedlichen Kation-Anion Kombinationen.^[142]

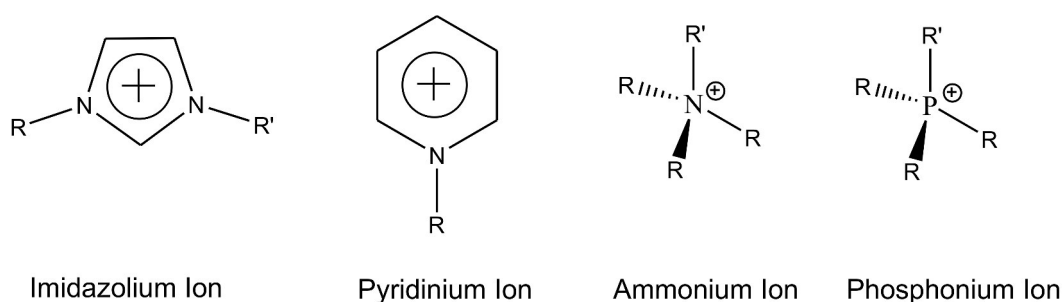


Abbildung 2.25: Strukturen der wichtigsten Kationen ionischer Flüssigkeiten.^[142]

Die mit am häufigsten verwendeten Kationen sind alkylierte Imidazolium- sowie Pyridinium-Ionen (Abbildung 2.25).^[143] Als Anionen werden u.a. Triflate (CF₃SO₃⁻), Chloride (Cl⁻, AlCl₄⁻, AlEtCl₃⁻), Fluoride (BF₄⁻, PF₆⁻), Nitrate oder Dicyanamid eingesetzt. Die Schmelzpunkte der Ionischen Flüssigkeiten können über die Kombination der Kationen und Anionen beeinflusst werden. Generell weisen ILs mit kleinen Kationen, die über eine gute Ladungsverteilung verfügen,

niedrige Schmelzpunkte auf.^[142] Neben dem Schmelzpunkt werden ebenfalls die Dichte sowie die thermische Stabilität^[144] der Ionischen Flüssigkeiten über die Kationen und Anionen bestimmt. Die Zersetzungstemperaturen variieren dabei in einem Bereich zwischen 80°C für einfache Trialkylammonium-basierte ILs bis zu 400°C für [EMIM][(CF₃SO₂)₂N].^[142, 145] Durch Einbringen funktioneller Gruppen in die Seitenketten können die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Ionischen Flüssigkeiten für bestimmte Anwendungen gezielt gesteuert werden. Diese sogenannten „task-specific“ Ionischen Flüssigkeiten werden z. B. als Liganden für Übergangsmetallkatalysierte Kupplungsreaktionen oder als Linker in der Mehrphasenkatalyse zur Hydroformylierung eingesetzt.^[146] Die Synthese chiraler, lumineszierender oder magnetischer Ionischer Flüssigkeiten wird ebenfalls in der Literatur beschrieben.^[146]

Aufgrund ihres niedrigen Dampfdrucks ersetzen Ionische Flüssigkeiten als sogenannte „Green Solvents“ zunehmend flüchtige organische Lösungsmittel. Nach ZHANG et al.^[147] ist der Begriff „Green Solvents“ insofern ungenügend, da bei der Produktion Ionischer Flüssigkeiten große Mengen an organischen Lösungsmitteln verwendet werden und die Emissionen von flüchtigen, organischen Komponenten, die später durch den Einsatz von ILs als Lösungsmittel wegfallen, nur an einen früheren Zeitpunkt im Herstellprozess verschoben werden.^[148] ZHANG et al. untersuchten den Einfluss der Synthese von [BMIM][BF₄] auf unterschiedliche Umweltaspekte wie die globale Erderwärmung, die Zersetzung der Ozonschicht und die Ökotoxizität. In fast allen Bereichen schneidet die Produktion von [BMIM][BF₄] im Vergleich zur Gewinnung von Benzol oder Aceton deutlich schlechter ab. Der schädliche Einfluss korreliert dabei mit der zunehmenden Komplexität des Syntheseweges ausgehend von den Edukten bis hin zum veredelten Endprodukt.^[147]

2.4.1 Anwendung in der Heterogenen Katalyse

Ionische Flüssigkeiten werden in der Katalyse als Lösungsmittel, Additive, Stabilisatoren für Nanopartikel oder zur Beschichtung von Katalysatoren eingesetzt. Generell können mit Ionischen Flüssigkeiten Konzepte der homogenen sowie der heterogenen Katalyse umgesetzt und gleichzeitig die Vorteile beider Varianten ausgenutzt werden, wie z. B. milde Reaktionsbedingungen, hohe Selektivitäten und eine einfache Abtrennung des Katalysators.^[11] In der heterogenen Katalyse haben sich zwei unterschiedliche Konzepte etabliert: SILP-^[149, 150] (supported ionic liquid phase) und SCILL-Katalysatoren^[8] (solid catalyst with an ionic liquid layer) (siehe Abbildung 2.26).

In SILP-Katalysatoren werden (Organo-)Metallkomplexe in einer Ionischen Flüssigkeit gelöst und auf einen inerten, porösen Träger (SiO₂, Al₂O₃ etc.) immobilisiert. Das Aktivzentrum ist das Metallzentrum des homogenen Komplexes. Bei SCILL-Katalysatoren werden geträgerte Metallkatalysatoren, in denen bereits eine reduzierte Metallspezies auf dem Trägermaterial aufge-

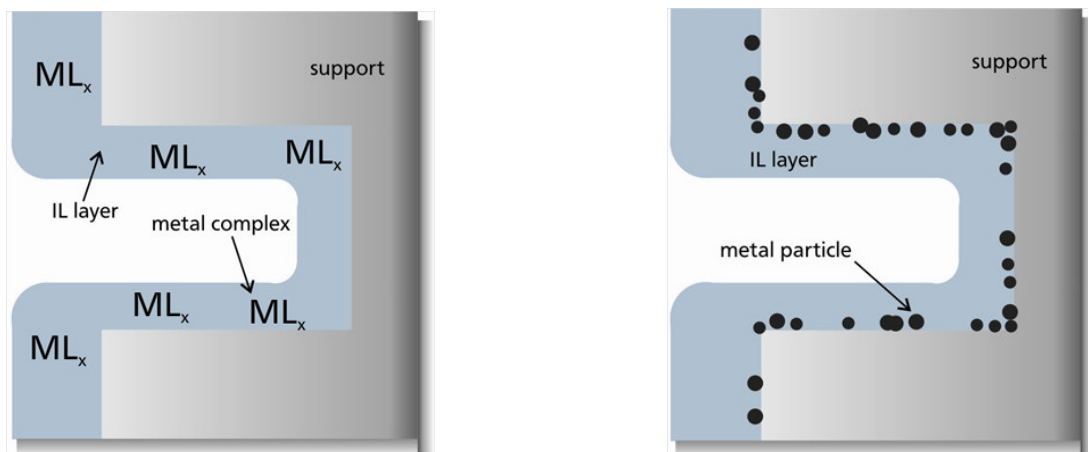


Abbildung 2.26: Schematische Darstellung des IL-Films in SILP- (links) und SCILL-Katalysatoren (rechts).^[9]

bracht wurde, mit einer Ionischen Flüssigkeit getränkt. Dabei können co-katalytische Effekte der Ionischen Flüssigkeit das Metall elektronisch beeinflussen sowie unterschiedliche Löslichkeiten der Edukte und der Produkte im IL-Film die Aktivität und Selektivität der Katalysatoren verändern.^[8]

Die Anwendung von SILP-Katalysatoren wurde von WASSERSCHIED et al. intensiv in der Hydroformylierung von Propylen^[149, 151] sowie der Carbonylierung von Methanol zu Essigsäure^[152] untersucht. Die erste Anwendung von SCILL-Katalysatoren erfolgte in der Hydrierung von Cyclooctadien von KERNCHEN et al. an einem mit bis zu 50 wt.% IL beschichteten Ni/SiO₂ Katalysator.^[8] Im Vergleich zu unbeschichteten Katalysatoren unterliegen SILP- als auch SCILL-Katalysatoren einer signifikanten Stofftransportlimitierung, die generell zu einem Aktivitätsrückgang führt, der in erster Linie vom Porenfüllgrad α und damit von der Schichtdicke des Flüssigkeitsfilms abhängt (Gleichung (7) und (8)).^[8]

$$\alpha = \frac{V_{\text{IL}}}{V_{\text{Pore},0}} \quad (7)$$

$$s_{\text{IL-Film}} = \frac{d_{\text{Pore},0} (1 - \sqrt{1 - \alpha})}{2} \quad (8)$$

Nach KERNCHEN et al. kann der Einfluss der Stofftransportlimitierung auf die Reaktionsraten bei kleinen Porenfüllgraden vernachlässigt werden, solange die Poren noch nicht vollständig mit der Ionischen Flüssigkeit gefüllt sind. Allerdings zeigen die Hydrieruntersuchungen von Cyclooctadien auch, dass für eine komplette Beschichtung der inneren Katalysatoroberfläche mit Ionischer Flüssigkeit bereits ein Porenfüllgrad von 10% ausreicht.^[8]

ARRAS et al. haben intensiv verschiedene Ionische Flüssigkeiten als Selektivitätspromotoren in der Citralhydrierung an Pd/SiO₂-Katalysatoren untersucht.^[153–156] Dabei wurden die ILs als Additiv, Lösungsmittel oder als SCILL-Katalysator eingesetzt.^[9] Unter den verwendeten Ionischen Flüssigkeiten zeigten ILs unabhängig vom Kation aber jeweils mit einem Dicyanamid-anion [DCA][–] die höchsten Selektivitäten bezüglich der Hydrierung zu Citronellal. An mit [BMIM][DCA] imprägnierten Pd/C-Katalysatoren ist bei einer IL-Beladung von 50 wt.% eine vollständige Umsetzung von Citral zu Citronellal zu beobachten. Die Folgereaktion wird vollständig unterbunden (Abbildung 2.27).^[9] XAS-Messungen an den SCILL-Systemen zeigen, dass die Pd-Pd-Koordinationszahl von 9.5 für den IL-freien Katalysator auf 7.7 für dicyanamidbasierte SCILL-Katalysatoren verringert wird, was die Autoren über eine mögliche Stabilisierung der Partikelverteilung auf der Katalysatoroberfläche durch die Ionische Flüssigkeit erklären.^[157] Gleichzeitig kann in XPS-Untersuchungen eine Zunahme der Pd-Bindungsenergie beobachtet werden, was auf die Bildung von oxidierten Pd-Spezies hindeutet, die teilweise durch Dicyanamidanionen komplexiert werden.

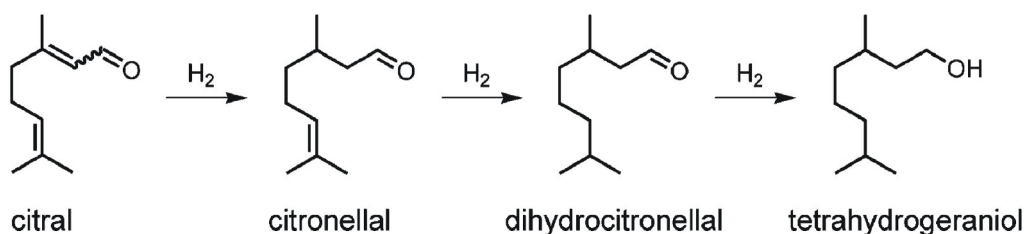


Abbildung 2.27: Netzwerk der Folgehydrierung von Citral zu Tetrahydrogeraniol.^[9]

Die Anwendung Ionischer Flüssigkeiten im Bereich der Acetylenhydrierung wurde bisher nur wenig erforscht. RUTA et al. untersuchten Ionische Flüssigkeiten als Stabilisatoren für Pd-Nanopartikel.^[10] Kohlenstoffnanofasern (carbon nanofibers, CNF), die mit gesinterten Metallfasern (sintered metal fibers, SMF) vernetzt wurden, wurden mit einer Ionischen Flüssigkeit ([BMIM][PF₆]) imprägniert, die zusätzlich Pd-Nanopartikel enthielt. Diese SILP-Katalysatoren, die treffender als SILCA-Katalysatoren (supported ionic liquid catalyst) zu bezeichnen sind,^[153] wurden unter stöchiometrischen H₂/C₂H₂-Verhältnissen zwischen 70°C und 150°C getestet.^[10] Die Aktivitätsmessungen zeigen bei moderaten Temperaturen von 100°C einen Acetylenumsatz von 10%, bei einer konstanten Ethylenselektivität von ca. 60%. Als einziges Nebenprodukt wurde Ethan beobachtet. In ethylenreichen Feedströmen wurden ebenfalls keine Grünöle gebildet und nur Ethan als Nebenprodukt erhalten. Die Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe wird mit steigender Temperatur verringert. Gleichzeitig ist die Löslichkeit von Acetylen in den IL-Filmen um ein 10-faches höher als die von Ethylen, so dass ebenfalls ein Selektivitätsanstieg bei höheren Temperaturen erzielt werden konnte.^[10] LEE et al. untersuchten den Einsatz von Ionischen Flüssigkeiten als Extraktionsmittel für die Abtrennung von Alkinen aus olefinischen Gasströmen.^[20]

Dabei fanden die Autoren, dass die Löslichkeiten von Acetylen und Propin in [DMIM][MeHPO₃] 45-mal bzw. 20-mal größer sind als für Ethylen und Propylen. Erklärt wird dies über Wechselwirkungen zwischen der basischen IL und aciden Wasserstoffatomen von Acetylen bzw. Propin.

Ein wichtiger großindustrieller Prozess, in dem Ionische Flüssigkeiten angewendet werden, ist der BASIL-Prozess (biphasic acid scavenging utilizing ionic liquids) der BASF zur Herstellung von Phosphinoxiden aus Dichlorphenylphosphin und einem Alkohol.^[146] Wurden bisher tertiäre Amine verwendet, die mit den bei der Reaktion frei werdenden Chloridionen feste organische Ammoniumchloride bilden, wird im BASIL-Verfahren 1-Methylimidazol als Additiv zu den Edukten zugegeben, so dass in situ eine Ionische Flüssigkeit entsteht, die leicht von der Produktmischung abgetrennt werden kann.

Die Auswahl der in dieser Arbeit verwendeten Ionischen Flüssigkeit [BMIM][DCA] beruht auf den bisher in diesem Arbeitskreis durchgeführten Arbeiten zur Citralhydrierung und den hohen Selektivitäten, die mit dieser IL erzielt werden konnten. Aufgrund der großen Löslichkeitsunterschiede von Acetylen und Ethylen in [DMIM][MeHPO₃] wurde diese IL für die Präparation eines zweiten SCILL-Systems ausgewählt.

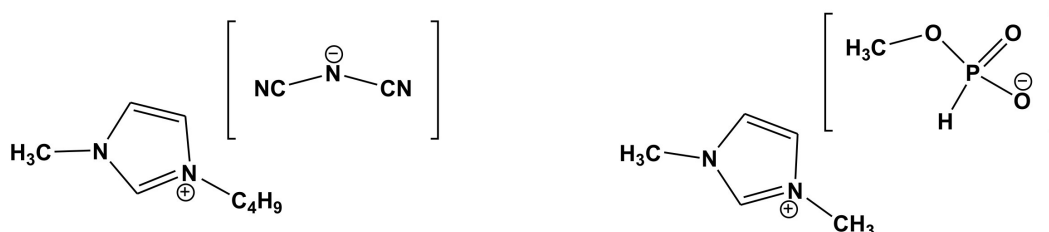


Abbildung 2.28: Strukturen der in dieser Arbeit verwendeten Ionischen Flüssigkeiten [BMIM][DCA] (links) und [DMIM][MeHPO₃] (rechts).

3 Experimentelles

3.1 Hochdurchsatzuntersuchungen

Für die Hochdurchsatzmessungen wurden hochgebrannte, gasdichte Monolithe aus Cordierit 410 mit einer Zelldichte von 72 cpsi (10x20 Kanäle) verwendet, die theoretisch eine Testung von 128 unterschiedlichen Katalysatorkombinationen in einer Katalysatorbibliothek erlauben. Die Schichtdicke des γ -Al₂O₃ Washcoats betrug ca. 50 - 100 μ m. Die Imprägnierung einzelner Monolithkanäle mit den unterschiedlichen Precursorlösungen erfolgte nasschemisch nach einer pseudo-Incipient wetness Prozedur mit Hilfe eines Pipettierroboters. Die Reproduzierbarkeit der einzelnen Aktivitätsmessungen wurde dahingehend untersucht, dass jeweils zwei einzelne Kanäle unabhängig voneinander mit je einer Precursorlösung beschichtet wurden. Vier Monolithkanäle blieben zu Kontrollzwecken unbeschichtet bzw. wurden nur mit Wasser getränkt. Um zusätzlich den Einfluss der Katalysatorgeometrie zu verringern, wurden die einzelnen Kanäle in einem sogenannten doppelten Schneckenmuster präpariert. Die Präparation und die Testung der Monolithkatalysatoren erfolgte analog zu den Vorschriften, wie sie im Rahmen der Doktorarbeit von Dr.-Ing. Christian Breuer im Arbeitskreis Claus entwickelt und detailliert beschrieben wurden.^[158]



Abbildung 3.1: Unbeschichteter (links) sowie mit Washcoat beschichteter Monolith (rechts) für die Hochdurchsatzmessung.

Die verwendeten Monolithe weisen eine Abmessung von 75x60x45 mm (HxBxT) auf, die Kantenlänge der einzelnen Kanäle beträgt 2.5 mm. Der Steg zwischen den Kanälen ist 0.45 mm breit.

3.1.1 Präparation einer Katalysatorbibliothek

Für die Katalysatorbibliothek wurden als Precursorverbindungen die jeweiligen Metallnitratre verwendet. Ausgehend von 27 unterschiedlichen Precursorlösungen wurden 60 verschiedene Lösungen für die Imprägnierung hergestellt. Die einzelnen Metallnitratre sind im Anhang B.1 in Tabelle B.1 zu finden.

Mit Hilfe eines im Arbeitskreis Claus entwickelten VBA-Makros^[158] für *Microsoft Excel*® wurden die zur Einstellung der designierten Metallzusammensetzungen und Beladungen des γ -Al₂O₃

Washcoats benötigten Einwaagen an Metallsalzen ermittelt, in Reagenzgläsern vorgelegt und in der entsprechenden Menge an destilliertem Wasser als Lösungsmittel (Anhang B.1 Tabelle B.2) gelöst. Um das Bismutnitrat vollständig in Lösung zu bringen, mussten zusätzlich 18 Tropfen konzentrierte Salpetersäure zugegeben werden. Anschließend wurden die Reagenzgläser in die entsprechende Halterung der *TECAN Miniprep*[®] Pipettierrobotik platziert.

Für die Monolithbibliothek wurde von der gesamten 10x20-Kanalmatrix nur eine 8x16-Kanalmatrix imprägniert. Zunächst wurden die Imprägnierlösungen mit Hilfe der Pipettierrobotik, die über eine *TECAN Gemini 2.0TM* Software gesteuert wurde, mittels einer darin implementierten Präparationsroutine in 96er-Mikrotiterplatten mit einem Volumen von je 1.1 mL angesetzt. Dazu wurden bis zu drei unterschiedliche Precursorlösungen miteinander vermischt und jeweils mit destilliertem Wasser auf ein Volumen von 700 μ L aufgefüllt. Für die Imprägnierung des Monolithen, der vorher bei 300°C für 3.5 h im Muffelofen an Luft getrocknet wurde, musste dieser von unten mit einer Kalrezmatte abgedichtet werden um zu verhindern, dass die sich in einem Kanal befindliche wässrige Lösung auf einen nebenliegenden Kanal übertritt. Die einzelnen Monolithkanäle wurden nacheinander imprägniert. Pro Kanal wurden über eine Pipettierkapillare jeweils 300 μ L Lösung dosiert und nach einer Kontaktzeit von 2 s wieder abgesaugt. Eine schematische Darstellung der pseudo-Incipient Wetness Prozedur ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Wie eingangs erwähnt, wurden zu Reproduktionszwecken jeweils zwei Kanäle eines Monolithen mit derselben Lösung imprägniert. Gleichzeitig konnten durch die Imprägnierung in einem doppelten Schneckenmuster (DSM) Einflüsse der Katalysatorgeometrie bzw. der Lage der jeweiligen Kanäle auf die Aktivitätsmessungen untersucht werden. In Abbildung 3.3 ist die Katalysatoranordnung für die Katalysatorbibliothek 210390/3 gezeigt. In den vier Außen-ecken a* bis d* befinden sich die Leerkanäle 1 (a*, c*) und 2 (b*, d*), die zu Kontrollzwecken nur mit destilliertem Wasser imprägniert wurden. Die Kanäle #a bis #d sind Pt-Referenzen, die mit einer Pt-Nitratlösung imprägniert wurden.

Um Löslichkeitsprobleme einzelner Metallsalze untereinander zu umgehen, wurden die einzelnen Monolithkanäle in zwei Präparationsschritten imprägniert. Dies betraf alle Pd-haltigen Katalysatoren. Hier wurde Pd entweder im 1. oder im 2. Präparationsschritt auf den Washcoat aufgebracht. Die einzelnen Katalysatorverbindungen sowie die Präparationsreihenfolge sind im Anhang B.1 in Tabelle B.3 angegeben.

Der Monolith wurde nach jedem Durchlauf für 5 Minuten in der Mikrowelle bei 300 W getrocknet und anschließend 30 Minuten an der Luft abgekühlt. Dr.-Ing. Christian Breuer zeigte, dass dies die beste Methode darstellte, um ein gleichmäßiges Verteilungsprofil der Metalle in den jeweiligen Katalysatorkanälen zu erhalten.^[158] Nach dem 2. Durchlauf wurde der Monolith über Nacht im Exsikkator aufbewahrt und am nächsten Tag in einem Formierofen formiert. Zunächst

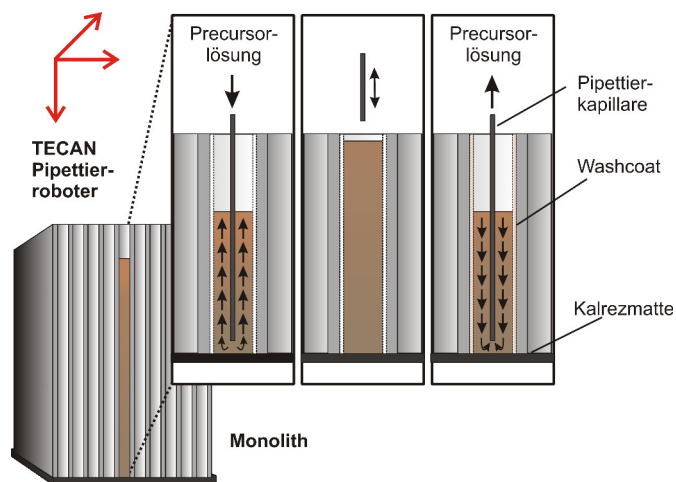


Abbildung 3.2: Pseudo-Incipient Wetness Imprägnierung einer Katalysatorbibliothek.^[158]

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	*a	41	42	43	44	45	46	47	19	18	17	16	15	14	13	*b
2	40	20	21	22	23	24	25	48	20	40	39	38	37	36	35	#d
3	39	19	6	7	8	9	26	49	21	41	54	53	52	51	34	12
4	38	18	5	#a	1	10	27	50	22	42	55	60	59	50	33	11
5	37	17	4	3	2	11	28	51	23	43	56	57	58	49	32	10
6	36	16	15	14	13	12	29	52	24	44	45	46	47	48	31	9
7	35	34	33	32	31	#b	30	53	25	26	27	28	29	30	#c	8
8	*c	60	59	58	57	56	55	54	1	2	3	4	5	6	7	*d

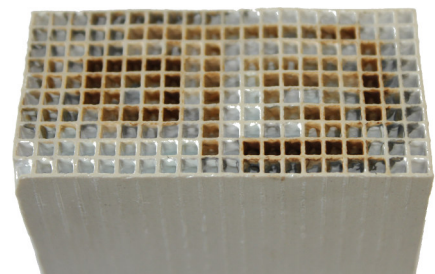


Abbildung 3.3: Doppeltes Schneckenmuster und Kanalposition der einzelnen Precursorverbindungen^[158] (links) und resultierender Monolith im DSM (rechts).

wurde der Monolith im Luftstrom (0.5 L/min Luft) von 25°C auf 400°C aufgeheizt (3.3 °C/min), für 3:50 h bei dieser Temperatur calciniert und anschließend abgekühlt. Nach der Calcinierung wurde der Monolith unter Wasserstoff (1.1 L/min H₂) von 25°C auf 400°C aufgeheizt, für 4 h bei 400°C (Heizrampe: 3.3 °C/min) reduziert und anschließend bei 500°C im Muffelofen an Luft für 4 h konditioniert.

3.1.2 Aktivitätsmessungen im 128-fach Hochdurchsatzreaktor

Für die Aktivitätsmessungen wurde der Monolith in eine im Arbeitskreis Claus entwickelte 128-fach Hochdurchsatzapparatur eingebaut und zunächst unter Formiergas (5 Vol.% H₂ in N₂) von 25°C auf 100°C aufgeheizt (0.4 °C/min) und für 1 h bei 100°C in situ reduziert und über Nacht unter Wasserstoff auf 65°C bzw. 50°C abgekühlt. Integriert in die Hochdurchsatzapparatur ist eine Sniffle SR50.20[®] Positioniereinrichtung von AMTEC Inc., die eine simultane Eduktgasdosierung und Probenahme der Reaktionsgase gewährleistet (Abbildung 3.4).

Das sogenannte „channel-by-channel“ Hochdurchsatzscreening der Monolithbibliothek wurde unter Normaldruck bei 65°C und 50°C durchgeführt. Als Eduktgas wurde kontinuierlich ein

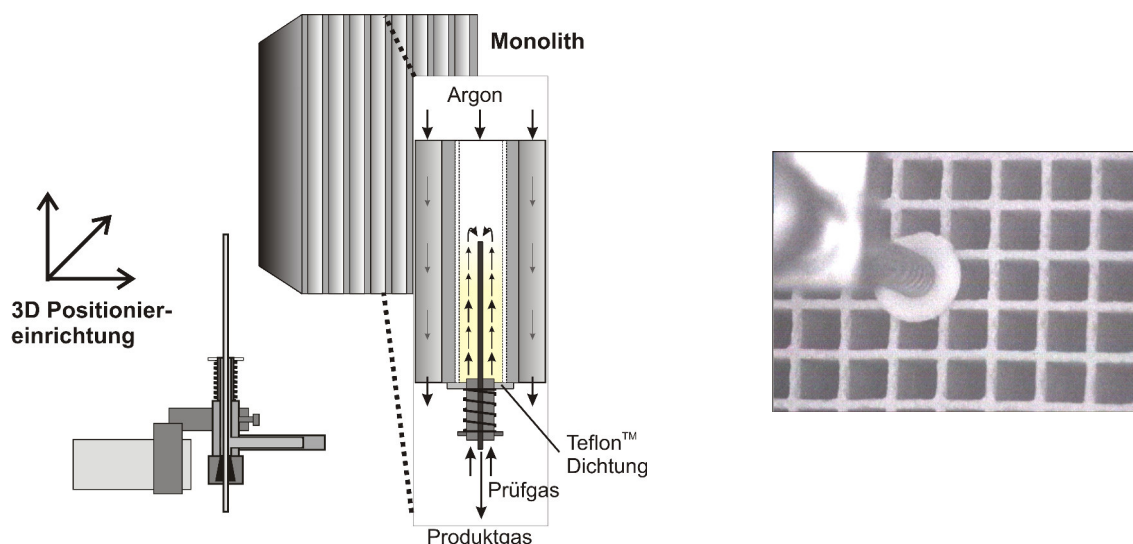


Abbildung 3.4: Exemplarische Darstellung der 3D Positioniereinrichtung in der Aktivitätsmessung an einem einzelnen Monolithkanal.^[158]

Gasgemisch von 1 Vol.% C_2H_2 , 1 Vol.% C_3H_8 , 1 Vol.% H_2 , 30 Vol.% C_2H_4 in Argon mit einer Raumgeschwindigkeit von 7000 h^{-1} in einen einzelnen Kanal dosiert. Das Reaktionsgas wurde über ein 6-Port-Ventil zunächst direkt ins Abgas geleitet. Nach 14.5 Minuten wurde das 6-Port-Ventil so umgestellt, dass das Reaktionsgas für 0.5 Minuten durch eine Probeschleife ins Abgas und anschließend zu einem online Gaschromatographen von *Hewlett Packard* (5890 Series II) geleitet und analysiert wurde. Gleichzeitig steuerte die Positioniereinrichtung einen neuen Kanal an. Für eine ausreichende Trennung der einzelnen Peaks im Gaschromatogramm wurde der GC-Ofen während der Analyse von 60°C auf 200°C aufgeheizt ($30\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$). Die Aufnahme der Gaschromatogramme dauerte jeweils 9.5 Minuten. Anschließend wurde der GC-Ofen wieder auf 60°C abgekühlt und nach insgesamt 14.5 Minuten wurde eine GC-Probe des aktuellen Monolithkanals gezogen, bevor wieder der nächste Kanal angesteuert wurde. Als Referenz für die Umsatz- und Selektivitätsbestimmung wurden vor den Messungen der beschichteten Monolithkanäle 10 Leerkanäle außerhalb der 8×16 -Kanalmatrix gemessen.

3.2 Katalysatorpräparation

3.2.1 Scale-Up I: Bi- und trimetallische Trägerkatalysatoren

Bestimmung des Porenvolumens Für die Präparation der bi- und trimetallischen Trägerkatalysatoren wurde ein α -Aluminiumoxid von *CRI Catalyst Leuna GmbH* als Trägermaterial verwendet. Der Träger wurde nach einer klassischen Incipient Wetness (IW) Methode imprägniert, in der die Poren des Trägermaterials vollständig mit der Precursorlösung gefüllt werden. Dies hat den Vorteil, dass die gewünschte Metallbeladung des Katalysators sehr genau eingestellt werden

kann. Analog zu den Monolithkatalysatoren wurden als Precursorverbindungen ausschließlich die Metallnitate verwendet.

Zunächst wurde das Porenvolumen des Trägermaterials bestimmt. Dazu wurden jeweils 1-2 g Trägermaterial in eine Petrischale eingewogen und solange unter Rühren tropfenweise mit destilliertem Wasser aus einer Eppendorfpipette versetzt, bis eine Anfeuchtung (incipient wetness) der Trägeroberfläche zu erkennen war. Über Gleichung (9) kann aus der Katalysatormasse und der benötigten Menge an Wasser das spezifische Porenvolumen des Trägermaterials bestimmt werden.

$$V_{\text{Pore}} = \frac{V_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{T}}} \quad (9)$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Selektivitäts- und Umsatzergebnisse der Trägerkatalysatoren mit einem Pd-La/SiO₂ Katalysator als Referenzsystem verglichen. In Tabelle 3.1 sind alle stoffspezifischen Daten der verwendeten Trägermaterialien aufgelistet.

Tabelle 3.1: Trägermaterialien der verwendeten Katalysatoren.

Trägermaterial	Firma	LOT	BET [m ² /g]	Porenvolumen [μL/g]
α-Al ₂ O ₃	CRI Catalyst Leuna	Y42643	14	534
SiO ₂	CRI Catalyst Leuna	Y40978	183	1450

IW-Imprägnierung Ausgehend von der Präparationsroutine der Monolithbibliothek wurden die Trägerkatalysatoren in zwei Präparationsschritten mit den Precursorlösungen getränkt. Dabei wurde Pd immer im zweiten Imprägnierungsschritt auf den Träger aufgebracht. In Tabelle 3.2 sind die ausgewählten Katalysatoren für die Scale-Up Untersuchungen mit ihrer jeweiligen Präparationsreihenfolge aufgelistet. Die verwendeten Precursorverbindungen der einzelnen Metalle, die genauen Bezeichnungen der Katalysatoren sowie die Zusammensetzung der verwendeten Prüfgasgemische sind im Anhang B.6 Tabelle B.9 zu finden.

Es wurden jeweils 6 g Katalysator hergestellt. Dazu wurden die für die designierte Metallbeladung benötigten Mengen an entsprechenden Nitratprecursoren eingewogen und in der für die IW-Imprägnierung benötigten Menge an destilliertem Wasser gelöst. Anschließend wurden die Precursorlösungen tropfenweise unter Rühren mit einer Eppendorfpipette auf den Träger gegeben. Nach dem 1. Imprägnierungsschritt wurde der Katalysator analog zu der Monolithbibliothek für 5 Minuten in der Mikrowelle bei 300 W getrocknet. Nach dem Abkühlen erfolgte der 2. Imprägnierungsschritt. Der Katalysator wurde anschließend ebenfalls in der Mikrowel-

le für 5 Minuten bei 300 °C getrocknet. Anschließend wurde der Katalysator im Formierofen von 25°C auf 400°C aufgeheizt und bei 400°C für 3:50 h (3.3 °C/min, 170 mL/min Luft) calciniert und abgekühlt. Nach der Calcinierung wurde der Monolith unter Wasserstoff von 25°C auf 400°C aufgeheizt und für 4 h bei 400°C (3.3 °C/min, 360 mL/min H₂) reduziert. Während des Abkühlens wurde bei einer Temperatur von ca. 80°C auf Stickstoff umgeschaltet (80 mL/min). Nach der Reduktion wurden einige ausgewählte Katalysatoren bei 500°C im Muffelofen an Luft für 4 h oxidativ vorbehandelt.

Tabelle 3.2: Ausgewählte Trägerkatalysatoren für die Scale-Up Untersuchungen.

Laufnummer	Katalysator	Durchlauf 1	Durchlauf 2
1	0.54 Pd	Pd	-
2	0.54 Pd 0.8 Ag	Ag	Pd
3	0.54 Pd 0.8 Ag 0.2 Mn	Ag,Mn	Pd
4	0.8 Pt	Pt	-
5	0.8 Pd 0.8 Pt	Pt	Pd
6	0.8 Pd 0.8 Pt 0.2 Bi	Pt,Bi	Pd
7	0.8 Pd 0.2 Er	Er	Pd
8	0.8 Pd 0.2 Eu	Eu	Pd
9	0.8 Pd 0.2 Y	Y	Pd
10	0.54 Pd 0.2 Y	Y	Pd
Referenz	1.0 Pd 1.3 La	Pd	La

Präparation des Pd-La/SiO₂ Referenzkatalysators Die Präparation wurde in Anlehnung an die Versuchsvorschrift von MOON et al.^[159] durchgeführt. Zunächst wurde ein 1 wt.% Pd/SiO₂ Katalysator hergestellt, der anschließend über eine IW-Imprägnierung mit Lanthan beladen wurde. Zunächst wurden 0.9017 g einer 6.56 wt.-%igen Pd(NH₃)₄(OH)₂-Lösung in 50 mL destilliertem Wasser in einem 100 mL Rundkolben vorgelegt. In diese Lösung wurden 4.9505 g SiO₂ gegeben und die Suspension für 18 h bei RT gerührt.

Die Lösung wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und für 18 h bei 100°C im Ofen getrocknet. Der Katalysator wurde auf 300°C aufgeheizt (3.3 °C/min) und für 2 h (170 mL/min Luft) calciniert. Eine ICP-OES Untersuchung ergab einen Pd-Gehalt von 1.0 wt.%.

Für die Präparation von 2.5 g Pd-La/SiO₂ wurden auf 2.4676 g Pd/SiO₂ unter Rühren tropfenweise 4734 µL einer wässrigen La(NO₃)₃·6H₂O Lösung gegeben. Der Katalysator wurde für 6 h bei 100°C im Ofen getrocknet, im Formierofen bei 300°C für 2 h (25°C - 300°C, 3.3 °C/min,

170 mL/min Luft) calciniert und anschließend bei 500°C für 2 h (25°C - 500°C, 3.3 °C/min, 360 mL/min H₂) reduziert.

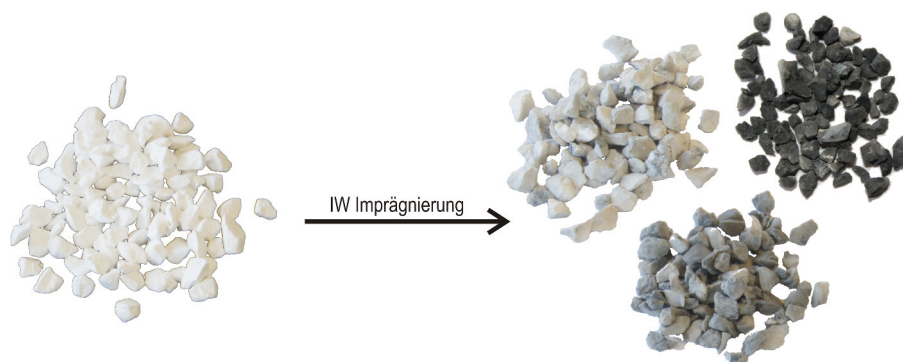


Abbildung 3.5: Pd-Trägerkatalysatoren mit unterschiedlichen Pd-Gehalten für die Aktivitätsmessungen im Rohrreaktor.

3.2.2 Scale-Up II: Schalenkatalysatoren

Die Präparation der industriellen Schalenkatalysatoren wurde von *CRI Catalyst Leuna GmbH* in Leuna durchgeführt. Die industriellen Schalenkatalysatoren bestehen aus zylindrischen Pellets mit einer Höhe und Breite von je 4.5 mm. Als Trägermaterial wurde ein α -Aluminiumoxid verwendet. Die katalytisch aktive Schicht der untersuchten Schalenkatalysatoren betrug ca. 200-300 μ m. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schalenkatalysatoren sind in der folgenden Tabelle aufgelistet.

Tabelle 3.3: Untersuchte Pd- und Pt-haltige Schalenkatalysatoren.

Bezeichnung	1. Metall	[wt.%]	2. Metall	[wt.%]	3. Metall	[wt.%]
Y41719	Pd	0.035	Ag	0.015	-	-
Y43136	Pd	0.035	Ag	0.035	Mn	0.00875
Y43137	Pd	0.035	Ag	0.052	Mn	0.013
Y43138	Pd	0.035	Pt	0.052	Bi	0.013
Y43139	Pd	0.035	Pt	0.035	Bi	0.00875
Y43140	Pt	0.035	La	0.035	Er	0.035
Y43141	Pt	0.035	Ca	0.00875	Mg	0.00875
Y43019	Pd	0.035	Y	0.00875	-	-
Y43020	Pd	0.035	Y	0.0175	-	-
Y43021	Pd	0.035	Eu	0.00875	-	-
Y43022	Pd	0.035	Eu	0.0175	-	-



Abbildung 3.6: Zylindrische, industrielle Schalenkatalysatoren für die tail-end Hydrierung von Acetylen (links) und aufgeschnittener Schalenkatalysator (rechts).

3.2.3 SCILL-Katalysatoren

Für die Präparation der SCILL-Katalysatoren wurden zwei unterschiedliche zylindrische Pd-Ag-Schalenkatalysatoren von *CRI Catalyst Leuna GmbH* verwendet und mit 1-Butyl-3-Methyl-Imidazolium Dicyanamid [BMIM][DCA] bzw. 1,3-Dimethyl-Imidazolium Methylphosphit [DMIM][MeHPO₃] beschichtet. Bei den Schalenkatalysatoren Y41719 und Y41704 handelt es sich um Pd-Ag-Katalysatoren, die in der tail-end Hydrierung angewendet werden. Die unterschiedlichen Chargennummern sind darauf zurückzuführen, dass es sich bei Y41719 um eine Mischung von drei Chargen des tail-end Katalysators aus der Doktorarbeit von Axel Pachulski handelt. Bei Y41704 handelt es sich nur um eine Charge. Der Katalysator Y41735 besitzt eine deutlich höhere Ag-Beladung und wird normalerweise für front-end Hydrierungen eingesetzt (siehe Tabelle 3.4).

Tabelle 3.4: Untersuchte Pd-Ag-SCILL-Katalysatoren.

Katalysatorbezeichnung	1. Metall	[wt.%]	2. Metall	[wt.%]
Y41719	Pd	0.036	Ag	0.015
Y41704	Pd	0.036	Ag	0.015
Y41735	Pd	0.035	Ag	0.079

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Ansätze für die Präparation der SCILL-Katalysatoren gewählt.

IW-Imprägnierung Zur katalytischen Testung der SCILL-Katalysatoren in einem Temperaturbereich zwischen 40°C und 70°C wurden jeweils 13 Pellets der Pd-Ag-Schalenkatalysatoren mittels Incipient Wetness Imprägnierung mit unterschiedlichen Beladungen an Ionischen Flüssigkeiten beschichtet. Dazu wurde zunächst das Porenvolumen des Schalenkatalysators nach der in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Methode bestimmt. Für die IW-Imprägnierung wurden die bei-

den Ionischen Flüssigkeiten in einer dem Porenvolumen entsprechenden Menge an Aceton bzw. Ethanol gelöst und tropfenweise unter Rühren auf die Katalysatorpellets aufgebracht. Die so präparierten SCILL-Katalysatoren wurden über Nacht bei RT getrocknet und anschließend im Monolinereaktor MR5 getestet. Der Einfluss von IL-Beladungen zwischen 0.01 und 0.1 g_{IL}/g_{Kat} auf die Katalysatoraktivität wurde untersucht.

Gusstränkung Für die Aufnahme von Selektivitäts-Umsatz-Diagrammen bei einer konstanten Reaktortemperatur von 40°C wurden jeweils 50 g der Pd-Ag-Schalenkatalysatoren mit IL-Beladungen zwischen 0.01 und 0.1 g_{IL}/g_{Kat} über eine Gusstränkung imprägniert. Die Katalysatorpellets wurden in einen Plastikbehälter gegeben, der mit Hilfe eines KPG-Rührer-Motors in einem Winkel von ca. 45° rotiert wurde. Die Ionischen Flüssigkeiten [BMIM][DCA] und [DMIM][MeHPO₃] wurden in einer dem Porenvolumen entsprechenden Menge Aceton bzw. Ethanol gelöst und langsam über die rotierenden Katalysatorpellets gegossen. Die so präparierten SCILL-Katalysatoren wurden über Nacht im Abzug getrocknet und anschließend analog zu den unbeschichteten Schalenkatalysatoren aus Abschnitt 3.3.2 im Mehrbettrohrreaktor MR4 getestet.

3.3 Katalysatortestung

3.3.1 Aktivitätsmessung im Rohreaktor MR3

Das Fließbild für den Katalysatorteststand ist in Abbildung 3.7 gezeigt. Die Dosierung der Analysengase erfolgte über zwei Mass Flow Controller (MFC) für Argon bzw. Wasserstoff und das Prüfgasgemisch. Die Produktgase wurden online in einem Gaschromatographen analysiert und mit einem Integrator ausgewertet.

Die eigentlichen Aktivitätsmessungen an den Trägerkatalysatoren wurden in einem doppelwandigen Rohrreaktor aus Edelstahl durchgeführt (siehe Abbildung 3.8). Der Innendurchmesser des Rohrreaktors betrug 10.1 mm, die maximale Schütthöhe 97 mm. Auf ein Edelstahlnetz wurde zunächst Glaswolle platziert und dann der Katalysator gegeben. Die Schütthöhe des Katalysators variierte je nach Einwaage zwischen 0.5 und 1.0 cm. Um eine gleichmäßige Durchströmung des Katalysatorbetts zu gewährleisten und das Prüfgas bereits vor Erreichen der Katalysatorschicht auf Reaktionstemperatur aufzuheizen, wurde auf den Katalysator zusätzlich eine Schicht α -Aluminiumoxid gegeben. Der Reaktor wurde über einen Thermostaten bis max. 100°C aufgeheizt. Als Heizmittel wurde eine Rotitherm[®] K+H Mischung von Roth verwendet. Die Leitungen vom Reaktor bis zum Gaschromatographen wurden elektrisch mit einer Heizschnur auf 80°C temperiert.

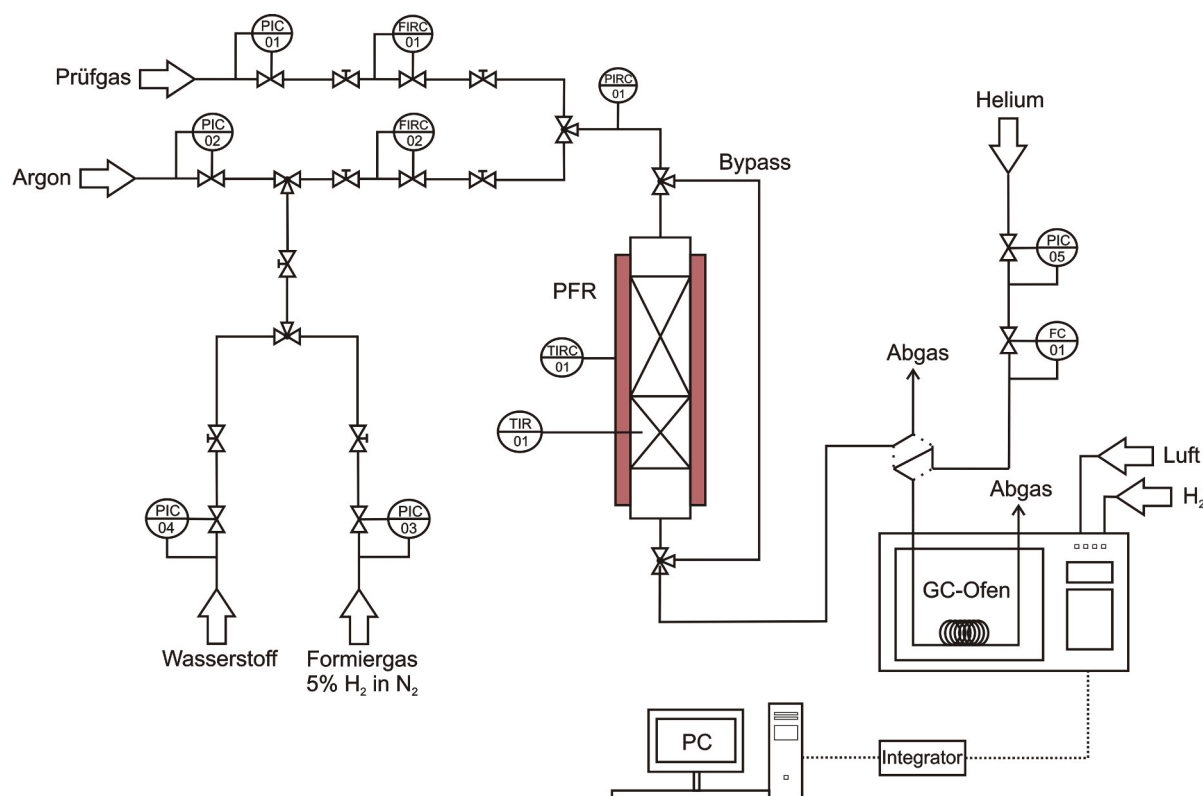


Abbildung 3.7: RI-Fließbild für die Gasphasenhydrierung von Acetylen unter tail-end Bedingungen.

Die Steuerung des Katalysatorteststandes erfolgte über ein VBA-Makro für *Visual Basics 6.0*. Dieses Makro ermöglichte eine nahezu vollständige Automatisierung der Aktivitätsmessungen. Gleichzeitig wurden alle GC-Daten erfasst und abgespeichert. Die GC-Daten wurden mit einem Integrator C-R5A von *Shimadzu* ausgewertet und an den Steuerrechner übermittelt. Die Parameter des Integrators sind im Anhang B.6 Tabelle B.10 zu finden.

Vor den katalytischen Messungen wurde der Katalysator zunächst in situ im Rohrreaktor bei 100°C reduziert (Heizrampe: 1 °C/min, 1 h, 50 mL/min H₂) und unter Wasserstoffatmosphäre auf 40°C abgekühlt. Während des Abkühlens wurde über den Bypass das Prüfgasgemisch (1 Vol.% C₂H₂, 1 Vol.% C₃H₈, 1 Vol.% H₂, 30 Vol.% C₂H₄ in Argon) geleitet (96 mL/min) und 3 Referenzgaschromatogramme aufgenommen. Anschließend wurde das Prüfgasgemisch durch den Reaktor geleitet und der Druck auf 10 bar erhöht. Bei Erreichen des Betriebsdrucks wurden die Aktivitätsmessungen gestartet ($t = 0$ min). Das Reaktionsgas wurde zunächst über ein 6-Port-Ventil in den Abgasstrom geleitet. Nach 15 Minuten wurde das den Reaktor verlassende Gasgemisch über das 6-Port-Ventil in den Gaschromatographen injiziert. Die Probeschleife des Ventils wurde für 0.5 Minuten mit dem Reaktionsgas gespült, welches dann mit dem Trägergas Helium in die GC geschleust wurde. Um eine optimale Trennung der einzelnen Peaks im Gaschromatogramm zu gewährleisten, wurde der GC-Ofen während der Analyse von 60°C auf

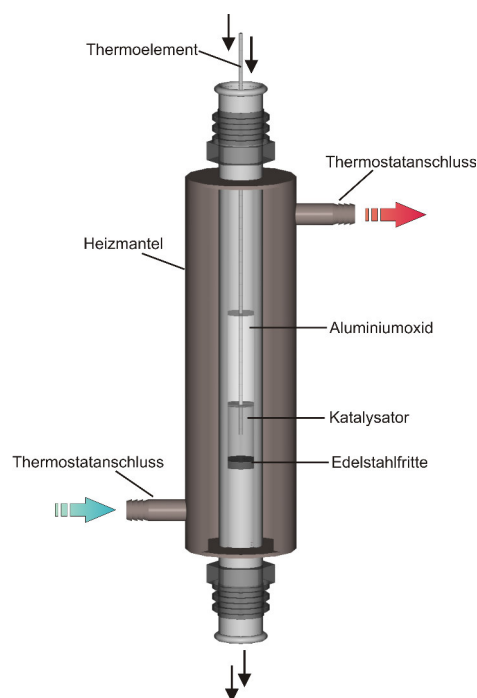


Abbildung 3.8: Rohrreaktor MR3 für Aktivitätsmessungen an Pd-Trägerkatalysatoren.

200°C aufgeheizt (30°C/min). Die Aufnahme der Gaschromatogramme wurde nach jeweils 9.5 Minuten gestoppt und der GC-Ofen wieder auf 60°C abgekühlt. Nach insgesamt 14.5 Minuten wurde das Reaktionsgas wieder über die Probeschleife des 6-Port-Ventils zunächst in den Abgasstrom dosiert und nach weiteren 0.5 Minuten in die GC injiziert und eine weitere Messung durchgeführt.

Die Aktivitätsmessungen an den Trägerkatalysatoren wurden zwischen 40°C und 80°C bei einem konstanten Volumenstrom durchgeführt. Bei der Aufnahme von Selektivitäts-Umsatz-Diagrammen (S-X-Diagramme) wurde die Temperatur konstant gehalten und der Umsatz als Funktion einer modifizierten Verweilzeit, des sogenannten $W/F_{C_2H_2}^0$ -Verhältnisses (Verhältnis von Katalysatormasse zum Eingangsstoffmengenstrom Acetylen), d.h. entweder über die eingewogene Katalysatormasse oder über den Volumenstrom an Prüfgas eingestellt.

3.3.2 Aktivitätsmessungen im Rohrreaktor MR4

Die Scale-Up Untersuchungen an Schalenkatalysatoren und an SCILL-Katalysatoren wurden in einem Mehrbettrohrreaktor aus Edelstahl mit einem Außendurchmesser von 25.4 mm und einem Innendurchmesser von ca. 23 mm durchgeführt (Abbildung 3.9). Die Schütthöhe betrug ungefähr 15 cm. Fünf Katalysatorschichten mit jeweils 12 Pellets wurden durch eine Schicht von 5 g α -Aluminiumoxid voneinander getrennt. In der letzten Aluminiumoxidschicht wurden 10 g eingewogen.

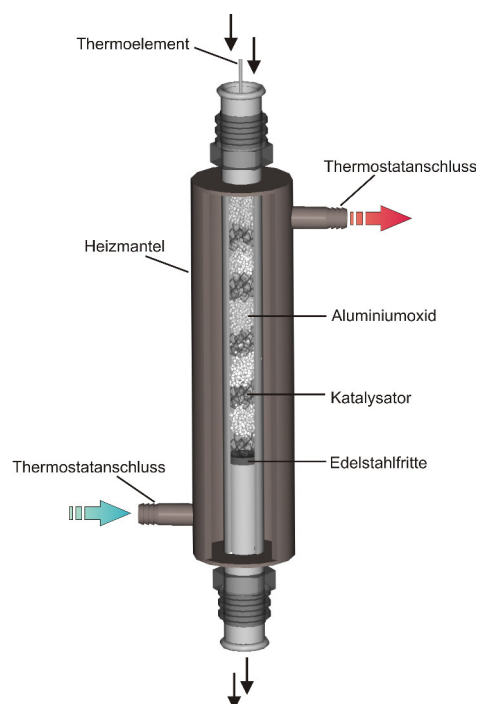


Abbildung 3.9: Rohrreaktor MR4 für Aktivitätsmessungen an Schalenkatalysatoren.

Die Aktivitätsmessungen an den Schalenkatalysatoren wurden analog zu den Trägerkatalysatoren durchgeführt. Vor jeder Messung wurde der Reaktor bei einer Temperatur von 40°C für 5 Minuten mit Stickstoff (100 mL/min) gespült und ein Drucktest unter Wasserstoff (100%, 167 mL/min) bei 7 bar durchgeführt. Anschließend wurde der Katalysator in situ im Rohrreaktor bei 100°C für 1 h (40°C - 100°C, 1 °C/min) reduziert.

3.3.3 Aktivitätsmessungen im Rohrreaktor MR5

Um den Einfluss unterschiedlicher Beladungen an Ionischen Flüssigkeiten auf die Aktivität und Selektivität der Schalenkatalysatoren in einem Temperaturbereich zwischen 40°C und 80°C zu untersuchen, wurden jeweils 13 Katalysatorpellets in einen sogenannten Monolinereaktor (Innendurchmesser = 6 mm, Außendurchmesser = 8 mm) abwechselnd mit Glasperlen von 2.5 bis 3 mm Durchmesser aufgereiht (Abbildung 3.10).

Analog zu den Messungen im Rohrreaktor MR3 und MR4 wurde der Monolinereaktor mit einem Thermostaten beheizt. Die Heizflüssigkeit wurde auch hier im Gegenstrom durch den Heizmantel geführt. Für die Temperatursteuerung wurde das Thermoelement von unten durch eine Teflonführung im Reaktor platziert. Die SCILL-Katalysatoren wurden vor den Aktivitätsmessungen in situ für eine Stunde bei 100°C (1 °C/min, 50 mL/min) reduziert. Während des Abkühlens auf 40°C wurden über den Bypass Referenzchromatogramme aufgenommen. Nach jeweils 5 Messungen (60 Minuten TOS) wurde die Reaktortemperatur um jeweils 10°C erhöht (1 °C/min). Das Temperaturprofil der Aktivitätsmessungen ist in Abbildung 3.10 gezeigt.

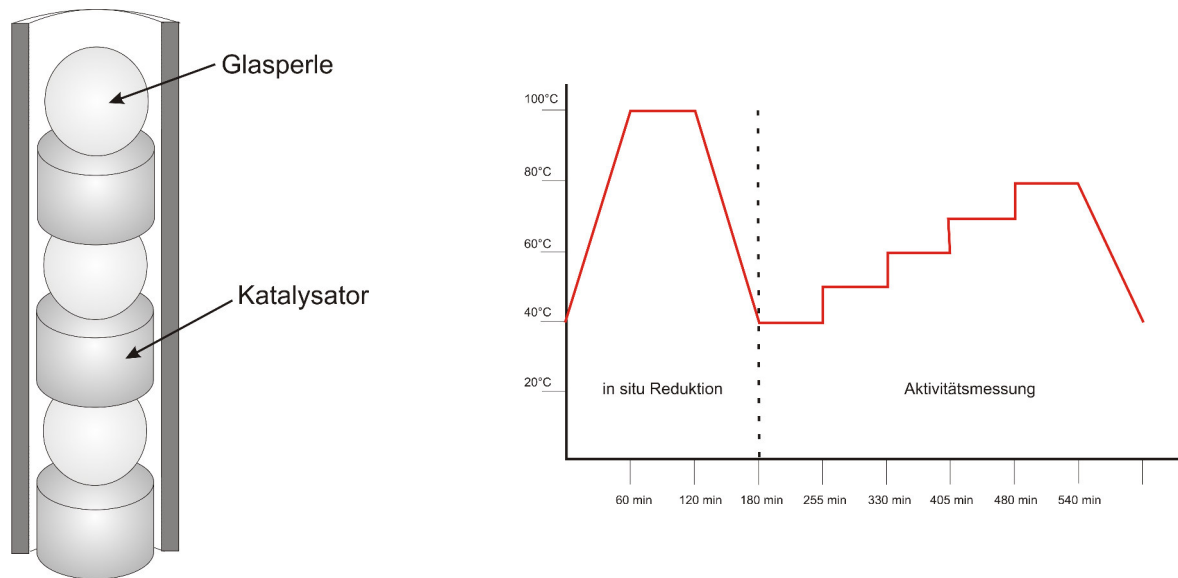
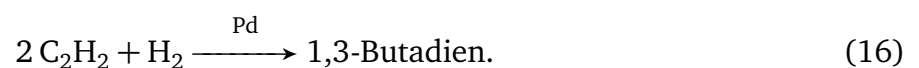
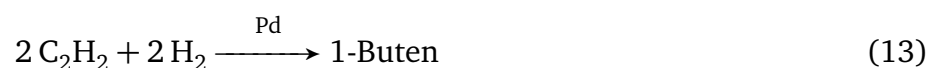
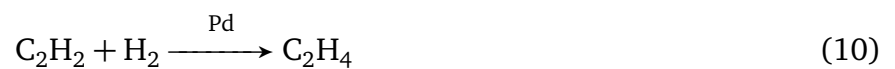


Abbildung 3.10: Detailansicht der Katalysatoranordnung im Monolinereaktor (links) und Temperaturprofil der Katalysortestung im Monolinereaktor (rechts).

3.4 Umsatz- und Selektivitätsberechnung

Für die Berechnung der Acetylenumsätze sowie der Selektivitäten zu Ethylen, Ethan und den C₄-Kohlenwasserstoffen wurden zunächst folgende Reaktionen angenommen:



Die allgemeine Umsatzdefinition für Acetylen lautet:

$$X_{\text{C}_2\text{H}_2} = \frac{(\dot{n}_{\text{C}_2\text{H}_2}^0 - \dot{n}_{\text{C}_2\text{H}_2})}{\dot{n}_{\text{C}_2\text{H}_2}^0}. \quad (17)$$

Da durch den hohen Ethylenüberschuss kleine Änderungen in der Ethylenmenge nicht mit

ausreichender Genauigkeit aufgelöst werden konnten, musste die Ethylenselektivität über die gebildeten Nebenprodukte Ethan und C₄-Kohlenwasserstoffe bestimmt werden:

$$S_{C_2H_4} = \frac{\dot{n}_{C_2H_4} - \dot{n}_{C_2H_4}^0}{(\dot{n}_{C_2H_2}^0 - \dot{n}_{C_2H_2})} \cdot \frac{\nu_{C_2H_2}}{\nu_{C_2H_4}} \quad (18)$$

und somit

$$S_{C_2H_4} = \frac{(\dot{n}_{C_2H_2}^0 - \dot{n}_{C_2H_2}) - (\dot{n}_{C_2H_6} - \dot{n}_{C_2H_6}^0) - 2(\dot{n}_{C_4} - \dot{n}_{C_4}^0)}{(\dot{n}_{C_2H_2}^0 - \dot{n}_{C_2H_2})} \cdot \frac{\nu_{C_2H_2}}{\nu_{C_2H_4}}. \quad (19)$$

Die Selektivitäten zu Ethan und den Butenen ist durch

$$S_{C_2H_6} = \frac{\dot{n}_{C_2H_6} - \dot{n}_{C_2H_6}^0}{(\dot{n}_{C_2H_2}^0 - \dot{n}_{C_2H_2})} \cdot \frac{\nu_{C_2H_2}}{\nu_{C_2H_6}} \quad (20)$$

und

$$S_{C_4} = \frac{\dot{n}_{C_4} - \dot{n}_{C_4}^0}{(\dot{n}_{C_2H_2}^0 - \dot{n}_{C_2H_2})} \cdot \frac{\nu_{C_2H_2}}{\nu_{C_4}} \quad \text{mit} \quad \nu_{C_2H_2} = 2, \quad \nu_{C_4} = 1 \quad (21)$$

gegeben. Aufgrund der sehr kleinen Peakflächen der C₄-Kohlenwasserstoffe musste ein relativ hoher Verstärkungsfaktor des Gaschromatographen gewählt werden, was dazu führte, dass der Ethylenpeak nicht mehr vollständig vom Integrator erfasst und korrekt integriert wurde. Somit konnte die Fläche des Ethylenpeaks sowohl für die Bypassmessungen als auch in den Aktivitätsmessungen nicht für die Selektivitätsberechnungen berücksichtigt werden. Für die Auswertung der GC-Messungen mussten alle Peakflächen auf den internen Standard Propan bezogen werden. Dabei wurde angenommen, dass sich die Fläche von Propan während der Aktivitätsmessungen nicht ändert. Ein weiterer Korrekturfaktor für die Propanfläche wurde eingeführt, mit dem die Fläche des Propanpeaks nach der Aktivitätsmessung auf die Fläche der Bypassmessung angeglichen wird:

$$Kf^{\text{Prop}} = \frac{FE_{\text{Prop}}^{\text{By}}}{FE_{\text{Prop}}^{\text{AM}}}. \quad (22)$$

Durch Multiplikation der Propanfläche nach der Aktivitätsmessung mit Kf^{Prop} und dem stoff-

mengenspezifischen Korrekturfaktor wird die richtige Propanfläche erhalten:

$$FE_{\text{Prop}}^{\text{AM}}(\text{korrr}) = FE_{\text{Prop}}^{\text{AM}} \cdot Kf^{\text{Prop}} \cdot sf_{\text{Prop/Ey}}^{\text{n}} = FE_{\text{Prop}}^{\text{By}} \cdot sf_{\text{Prop/Ey}}^{\text{n}} \quad (23)$$

Die Peakflächen von Acetylen, Ethan und der C₄-Kohlenwasserstoffe werden ebenfalls mit dem Korrekturfaktor für Propan und den jeweiligen stoffmengenspezifischen Korrekturfaktoren multipliziert.

Für die Bestimmung des Acetylenumsatzes werden die entsprechenden, korrigierten Peakflächen der Bypassmessung und der Aktivitätsmessung in die Formel der Umsatzdefinition eingesetzt:

$$X_{\text{C}_2\text{H}_2} = 1 - \frac{FE_{\text{C}_2\text{H}_2}^{\text{AM}}}{FE_{\text{C}_2\text{H}_2}^{\text{By}}} \quad (24)$$

Für die Berechnung der Ethylenselektivität muss zunächst die Abnahme an Acetylen bestimmt werden, indem die Peakfläche des Acetylens nach der Aktivitätsmessung von der der Bypassmessung abgezogen wird. Gleichzeitig muss die Zunahme der Neben- und Folgeprodukte (C₄-Kohlenwasserstoffe und Ethan) berechnet werden. Hierfür werden alle Peakflächen von Ethan und der einzelnen C₄-Kohlenwasserstoffe nach der Aktivitätsmessung aufsummiert und gegebenenfalls von den Peakflächen der Bypassmessung abgezogen. Die Zunahme an Ethylen ergibt sich dann aus der Differenz der Abnahme an Acetylen und der Zunahme der Neben- bzw. der Folgeprodukte. Die Selektivität zu Ethylen berechnet sich wie folgt aus der Selektivitätsdefinition:

$$S_{\text{Ey}} = \frac{\text{Zunahme C}_2\text{H}_4(\text{FE})}{\text{Abnahme C}_2\text{H}_2(\text{FE})} \quad (25)$$

Analog dazu lassen sich aus den Flächendifferenzen die Selektivitäten und die Ausbeuten von Ethylen, Ethan und der C₄-Kohlenwasserstoffe bestimmen.

3.5 Katalysatorcharakterisierung

TPD/R Temperaturprogrammierte Reduktionsmessungen an den Trägerkatalysatoren wurden ausschließlich an bei 500°C im Muffelofen oxidierten Katalysatoren in einem TPDRO 1100 Gerät von *Thermo Fisher Scientific* durchgeführt. Hierfür wurden ca. 200 mg fein gemörser-tes Katalysatorpulver in ein Quarzglasrohr gefüllt, welches während der Messungen in einem Ofen platziert wurde. Für die TPR-Messungen wurde der Katalysator bis 600°C unter 5.1 Vol.%

H₂ in Ar aufgeheizt (30°C - 600°C, 5 °C/min, 30 mL/min H₂/Ar) und für 120 Minuten bei dieser Temperatur gehalten.

H₂-Chemisorption Die H₂-Chemisorptionsmessungen an den Trägerkatalysatoren wurden ebenfalls im TPDRO 1100 Gerät von *Thermo Fisher Scientific* durchgeführt. Zunächst wurde der Katalysator bei einer Temperatur von 600°C (30°C - 600°C, 5 °C/min, 20 mL/min Ar) für eine Stunde ausgeheizt und anschließend wieder abgekühlt. Danach wurde der Katalysator bei 600°C 10 Minuten reduziert (30°C - 600°C, 5 °C/min, 20 mL/min H₂ (5%) in Ar). Im Anschluss folgte eine TPD-Messung bei 600°C für eine Stunde (30°C - 600°C, 5 °C/min, 20 mL/min Ar). Um die Bildung von Pd-Hydridspezies zu verringern, die zu einer erhöhten Wasserstoffaufnahme führen, wurden die Chemisorptionsmessungen bei 70°C mit 5.1 Vol.% H₂ in Ar als Pulsgas durchgeführt (20 mL/min Ar, $V_{PS} = 0.4729$ mL, $\Delta t_{Puls} = 15$ min, $t_{load} = 5$ min).

TEM TEM-Messungen an den Trägerkatalysatoren wurden an einem JEM-2000Ex von *Joel* bei einer Beschleunigungsspannung von 190 kV, einer Verstärkung von 100000 und einer Auflösung von 0.2 nm durchgeführt. TEM-Aufnahmen an einem mit 0.025 wt.% [BMIM][DCA] beladenem SCILL-Schalenkatalysator sowie dem Referenzsystem Y41719 wurden an einem JEM 2100F von *Joel* mit Schottky FEG und einer Beschleunigungsspannung von 200 kV, einer Wellenlänge von 2,51 pm und einer Auflösung von 2.1 Angström durchgeführt.

In situ XPS In situ XPS-Messungen an den Pd-Ag-Schalen- und SCILL-Katalysatoren wurden in Berlin am BESSY II mit monochromatischer Synchrotronstrahlung durchgeführt. Dazu wurden von den zylindrischen Pellets jeweils die Deckel abgeschnitten und in der Probenhalterung platziert. Für XPS-Messungen an pulverförmigen SCILL-Katalysatoren wurden aus jeweils 30 mg Katalysator Tabletten mit einem Durchmesser von 5 mm gepresst.

Es wurden Messungen bei RT unter UHV ($4.13 \cdot 10^{-7}$ mbar), in einer Wasserstoffatmosphäre (0.5 mbar H₂) bei 100°C und unter Reaktionsbedingungen (3 Vol.% C₂H₂, 3 Vol.% C₃H₈, 3 Vol.% H₂, in C₂H₄) bei 40°C durchgeführt. In allen Fällen wurden zunächst Übersichtsspektren zwischen 0 eV und 900 eV und anschließend Sensitivitätsmessungen im eV-Bereich der jeweiligen Elemente aufgenommen. Die Photonenenergie E_{Photon} wurde in einem Bereich zwischen 1100 eV und 325 eV variiert. Höhere Anregungsenergien der Photonen haben den Vorteil tiefer in das zu untersuchende Material einzudringen und führen somit zu höheren Peakintensitäten. Allerdings treten dabei auch verstärkt Auger- und Sekundärelektroneneffekte auf, die die eigentlichen Peaks überlagern können.

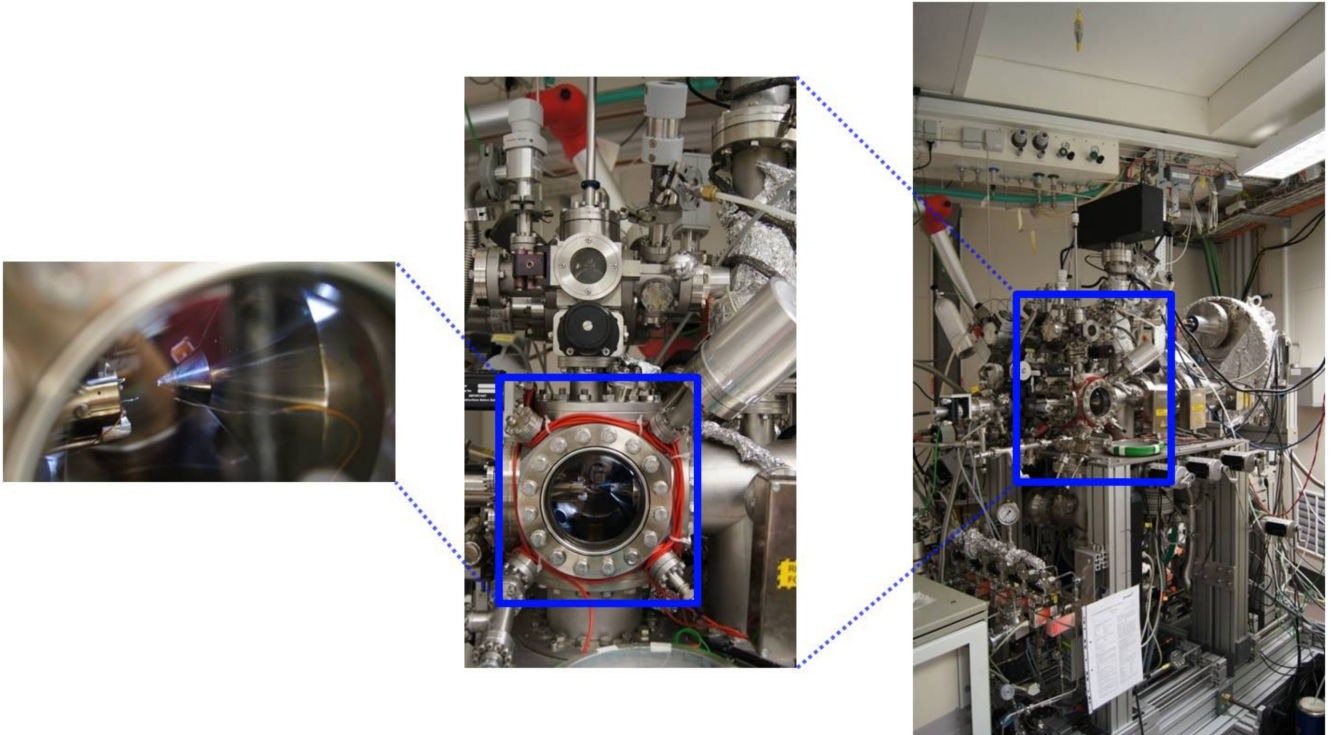


Abbildung 3.11: Experimenteller Aufbau der in situ XPS-Messung am BESSY II.

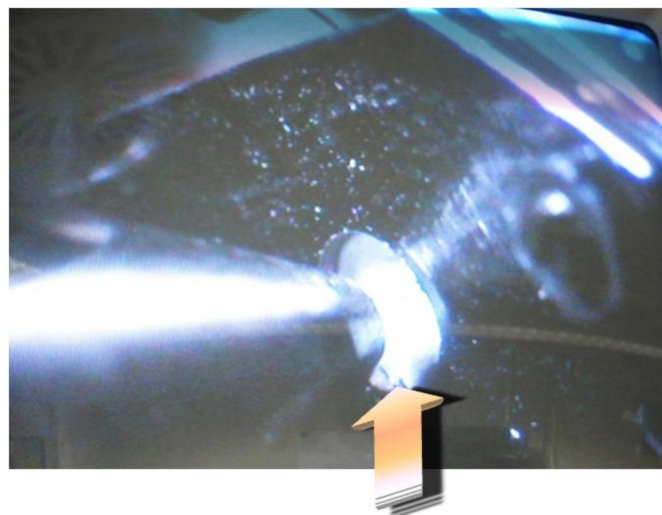


Abbildung 3.12: Probenhalterung in der XPS-Messzelle. Der Pfeil gibt exemplarisch die Richtung des einfallenden Röntgenstrahls wieder. Senkrecht zur Probe ist der Detektor angebracht.

3.6 Mechanistische Untersuchungen

3.6.1 DRIFT-Spektroskopie

Die Aufnahme von in situ Spektren in diffuser Reflexion wurden an einem Equinox 55 Spektrometer von *Bruker* mit einem Harrick DRP XXX Zubehörsatz durchgeführt. Als IR-Quelle diente ein Globar aus einer leitfähigen Siliciumcarbid-Keramik.^[160] Der Wellenlängenbereich der auf die Katalysatorprobe einfallenden IR-Strahlung wurde dabei mit Hilfe eines Michelson-Interferometers eingestellt. Die Führung der reflektierten IR-Strahlung vom Probenraum zum Detektor erfolgte über eine komplexe Spiegelanordnung nach Praying-Mantis.

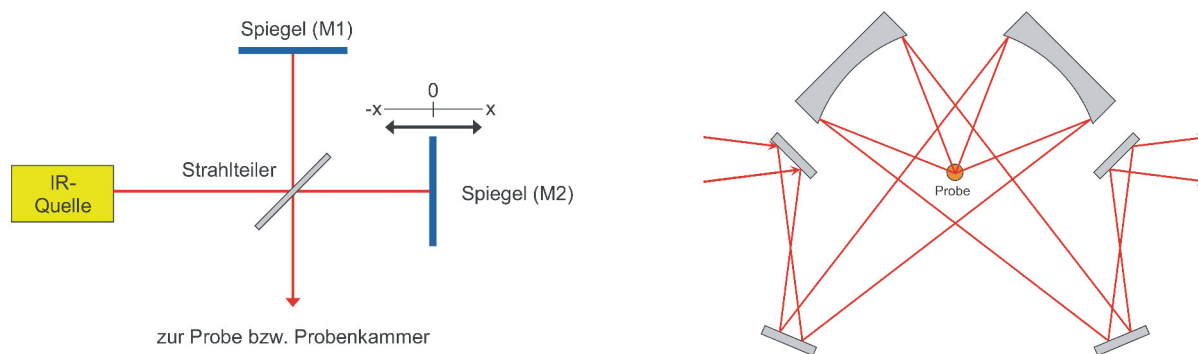


Abbildung 3.13: Michelson-Interferometer (links) und Praying-Mantis-Spiegelsystem (rechts) für die insitu DRIFTS-Messungen.^[160]

Abbildung 3.14 zeigt eine patentierte Reaktionszelle^[160, 161] mit ZnSe-Fenstern, welche die Aufnahme von DRIFT-Spektren unter Versuchsbedingungen (Reaktionsgas) in einem Temperaturbereich zwischen 40°C und 150°C ermöglicht. In dem Probenhalter der Reaktionszelle können gleichzeitig eine Referenz und die Katalysatorprobe platziert und während der Messungen nacheinander in den Strahlengang gebracht werden.

Der Katalysator und das Referenzmaterial KBr wurden fein gemörsert und in die jeweiligen Vertiefungen des Probenalters gefüllt. Wichtig ist hierbei eine ebene und homogene Oberfläche des Probenmaterials zu erzeugen. Der Probenhalter wurde durch die Reaktionszelle verschlossen und diese dann zunächst bei RT mit Stickstoff gespült. Vor der Aufnahme der DRIFT-Spektren wurde der Katalysator in situ reduziert. Dazu wurde die Reaktionszelle mit Wasserstoff gespült und gleichzeitig auf 100°C aufgeheizt (1 °C/min, 10 mL/min). Nach 1 Stunde wurde die Zelle auf 45°C abgekühlt und für weitere 15 Minuten mit N₂ gespült.

Die Adsorptionsspektren wurden bei einer Temperatur von 45°C aufgenommen. Dabei wurde für 70 Minuten CO ((1.3 Vol.% in N₂, 10 mL/min), C₂H₂ (5 Vol.% in Ar, 5 mL/min) oder das Reaktionsgasgemisch (5 mL/min) durch die Reaktionszelle geleitet. Um später Schwingungsbanden der Gasphasenmoleküle vom eigentlichen Adsorptionsspektrum der Probe zu subtrahieren,

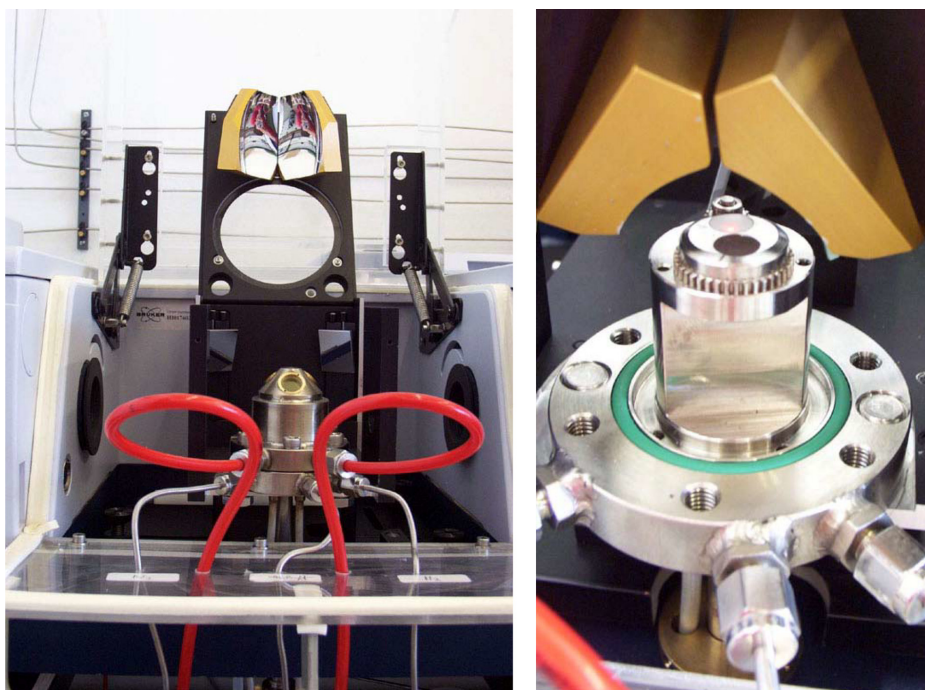


Abbildung 3.14: Harrick DRP XXX-Zubehörsatz (links) und Detailansicht auf den Probenhalter (rechts) für die Referenz (weiß) und den Katalysator (dunkel).^[162]

wurden vor jeder Messung des Katalysators DRIFT-Spektren der KBr-Referenz aufgenommen. Die Differenzspektren der Adsorption wurden über die spektrometereigene OPUS-Software von *Bruker* ausgewertet.

3.6.2 Mikrokalorimetrie

Die H₂-Pulskalorimetrie wurde in einem Differential Scanning Calorimeter DSC 111 von *Setaram* nach Tian-Calvet durchgeführt. In Abbildung 3.15 ist das Fließbild des Kalorimetermessstands gezeigt. Die Gasversorgung der Probe- und der Referenzzelle wurde über ein 4-Port- und ein 6-Port-Ventil geregelt. Für die Pulskalorimetrie wurde Formiergas (5 Vol.% H₂ in N₂) verwendet. Die jeweiligen Massenströme an Wasserstoff und Argon wurden über getrennte MFCs eingestellt. Die Temperatursteuerung der Probenzelle und der Referenz erfolgte über die zugehörige Software SETSOFT2000 von *Setaram*. Gleichzeitig wurde der Kalorimeterblock extern über einen Kryostaten mit einer Glycol/Wasser-Mischung gekühlt.

Für jede Messung wurden ca. 86 mg Katalysatorpulver in ein Quarzglasrohr gefüllt, welches anschließend im Probenhalter des Kalorimeterblocks platziert wurde. Als Referenz wurde ein identisches, leeres Quarzglasrohr verwendet. Die Dichtigkeit des Kalorimetersetups wurde über ein Massenspektrometer OmnistarTM QS422 von *Pfeiffer* überprüft.

Vor der Bestimmung von Adsorptionswärmen wurde der Katalysator in situ vorbehandelt. Zunächst wurden beide Rohre von 30°C auf 200°C aufgeheizt. Gleichzeitig wurde für die in situ Re-

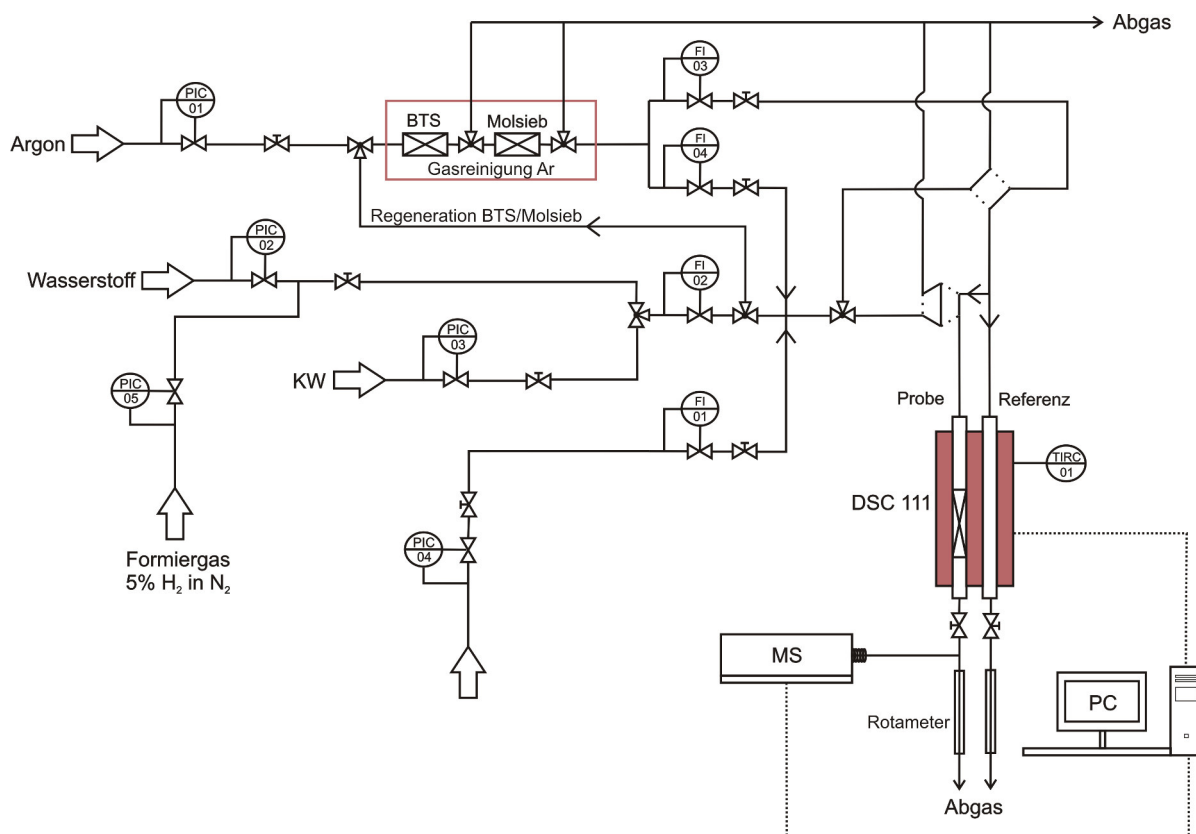


Abbildung 3.15: RI-Fließbild des DSC 111 Mikrokolorimeters für die Bestimmung von Adsorptionswärmen.

duktion der Katalysatorprobe ein Wasserstoff/Argon-Gemisch durch beide Rohre dosiert (11.7 mL/min H_2 , 17.6 mL/min Ar, 5 °C/min). Nach 2 Stunden bei 200°C wurde der Kalorimeterblock auf 30°C abgekühlt und Argon (17.5 mL/min) durch die beiden Quarzglasrohre geleitet. Beide Quarzrohre wurden auf 200°C aufgeheizt (5 °C/min) und anschließend für 30 Minuten mit Argon gespült. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden sowohl die Probe als auch die Referenz über Nacht mit Argon gespült (17.5 mL/min).

Die H_2 -Pulskalorimetrie wurde bei einer konstanten Reaktortemperatur von 70°C durchgeführt. Als Trägergas wurde Argon (17.5 mL/min), als Pulsgas Formiergas (5% H_2 in N_2 , 50 mL/min) verwendet, welches kontinuierlich über einen MFC in die Probenschleife (63.3 μ L) dosiert wurde. Je nach Stellung des 6-Port-Ventils wurde das Formiergas in den Abgasstrom geleitet oder als Puls in das Kalorimeter. Über zwei Feinnadelventile konnte für beide Quarzglasrohre exakt der gleiche Gasdurchfluss eingestellt werden. Die Zeit zwischen den einzelnen Pulsen betrug 20 Minuten (Laden der Probenschleife: 3 min, Spülen der Probenschleife mit Trägergas: 17 min). Die Auswertung und die Integration der Pulse erfolgte mit der Steuerungssoftware SETSOFT2000. Die Berechnung der molaren Adsorptionswärmen wurde in Excel durchgeführt.

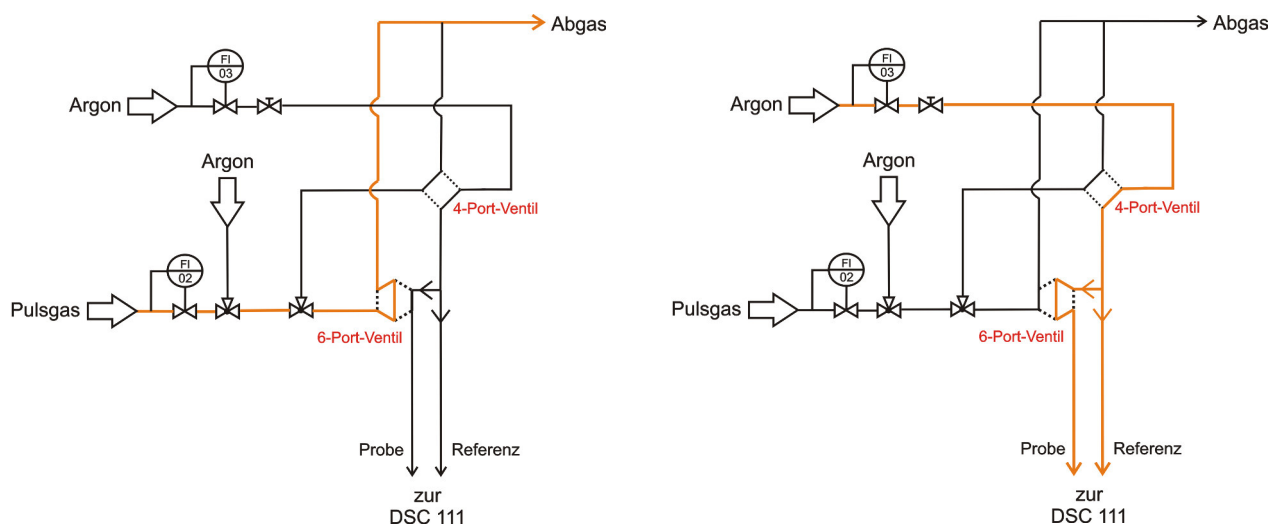


Abbildung 3.16: Ventilstellungen während der Pulskalorimetrie: Laden der Probeschleife mit Pulsgas (links) und Injektion des Probeschleifevolumens auf die Katalysatorprobe (rechts).

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Hochdurchsatzexperimente

Mit Hilfe von Hochdurchsatzexperimenten konnte innerhalb kürzester Zeit eine hohe Anzahl unterschiedlicher Metallkombinationen für potentielle neue Katalysatoren für die Selektivhydrierung von Acetylen getestet und deren Umsatz- und Selektivitätsergebnisse beurteilt werden. Die Auswahl der Metallkombinationen im Rahmen dieser Arbeit beschränkte sich auf bi- und trimetallische Pd- und Pt-Systeme, die wie in Abschnitt 3.1.1 erläutert nasschemisch präpariert wurden. In der Patentliteratur beschreiben MOON et al.^[159] die Hydrierung von Acetylen an Pd-X/SiO₂-Katalysatoren (mit X = Ti, La, Nb). Vor allem die mit Niob promotierten bimetallischen Katalysatoren zeigten im Vergleich zu monometallischen Pd-Katalysatoren einen deutlichen Selektivitätsanstieg bezüglich Ethylen. Die La-promotierten Katalysatoren wiesen eine wesentlich geringere Desaktivierung durch Grünöle auf. LOWE et al.^[163] untersuchten den Einfluss von Drittmetallen auf die Aktivität und die Selektivität von Rh-In/Al₂O₃-Katalysatoren in der Selektivhydrierung von Acetylen. Hier erwiesen sich vor allem die Elemente Eisen, Cobalt, Ruthenium sowie die Seltenerdmetalle Dysprosium, Holmium, Ytterbium und Strontium als selektivitätssteigernd. Die Auswahl der in dieser Arbeit verwendeten Drittmetalle wurde unter Berücksichtigung der in den beiden Patenten beschriebenen Ergebnisse getroffen, um eine Übertragbarkeit auf ein anderes in der Acetylenhydrierung etablierteres Katalysatorsystem zu prüfen. Die Metallzusammensetzungen der 60 untersuchten Katalysatoren sind im Anhang B.1 in Tabelle B.3 zu finden.

Die gemittelten Umsätze der vier Leerkanäle betragen 20% (Leerkanäle 2 = *b,*d) bzw. 31% (Leerkanäle 1 = *a, *c). Diese hohen Umsätze können darauf zurückgeführt werden, dass während der Imprägnierung der umliegenden Monolithkanäle die jeweilige Precursorklösung über den Washcoat in die Leerkanäle gelaufen ist. Eine erhöhte Aktivität des γ -Al₂O₃ Washcoats allein durch Imprägnierung mit destilliertem Wasser wird ausgeschlossen. Anhand von EDX-Aufnahmen konnten im Washcoat der Leerkanäle *a und *b geringe Mengen Platin und Silber nachgewiesen werden. Eine quantitative Bestimmung der jeweiligen Metallmengen konnte aufgrund der niedrigen Gehalte, die unterhalb der Nachweisgrenze lagen, nicht durchgeführt werden. Im Anhang B.2 Abbildung B.1 sind die EDX-Daten der beiden Leerkanäle zu finden.

In den Abbildungen 4.1 bis 4.3 sind die über jeweils zwei Kanäle gemittelten Umsatzergebnisse der einzelnen Pt-, Pd-Pt- sowie Pd-haltigen Katalysatorzusammensetzungen der Monolithbibliothek M210390/3 nach einer Verweilzeit TOS = 15 min und einer Raumgeschwindigkeit GHSV = 7000 h⁻¹ bei 65°C gezeigt. Die Zahlen hinter den Elementen geben den jeweiligen Metallgehalt in Gewichtsprozent (wt.%) wieder.

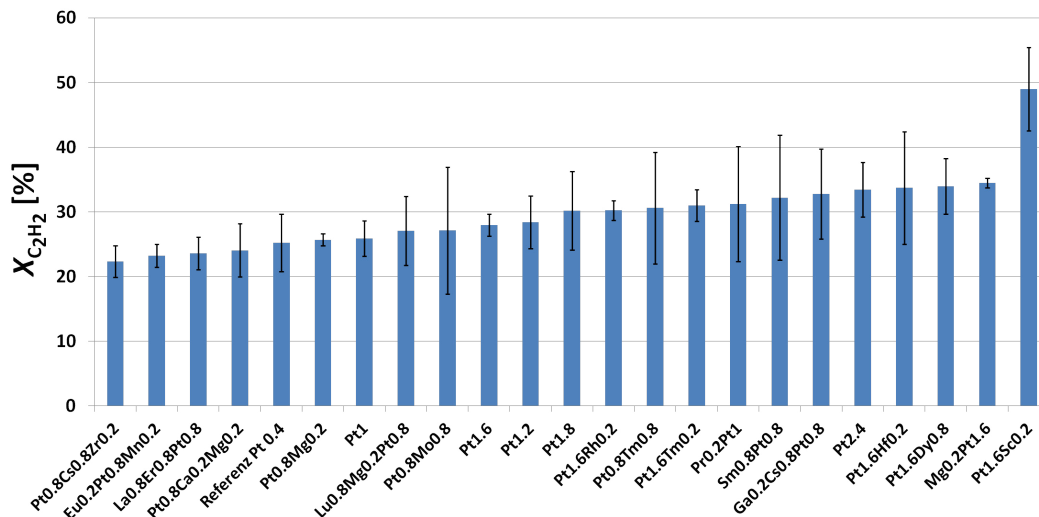


Abbildung 4.1: Acetylenumsatz Pt-haltiger Katalysatoren bei 1 bar und 65°C im 128-fach Hochdurchsatzreaktor.

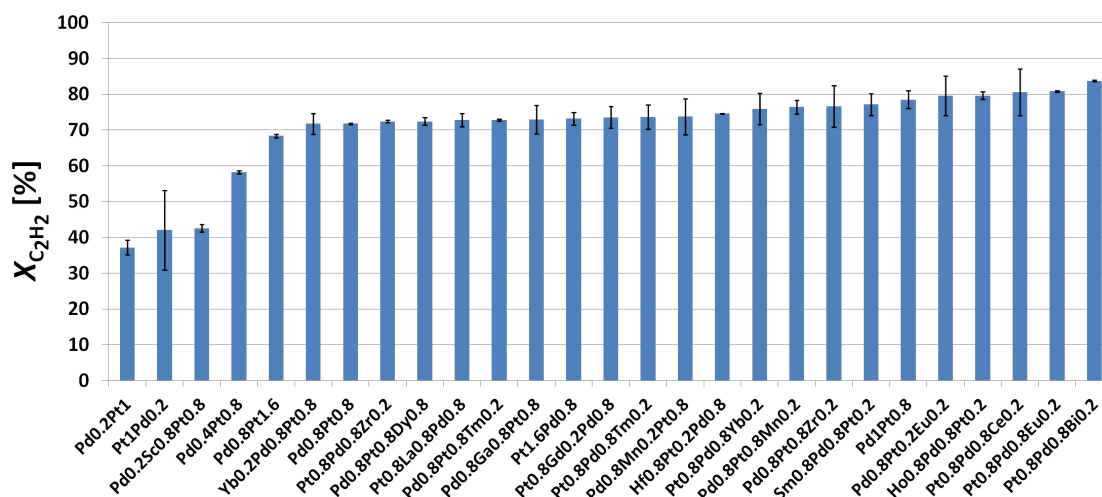


Abbildung 4.2: Acetylenumsatz Pd-Pt-haltiger Katalysatoren bei 1 bar und 65°C im 128-fach Hochdurchsatzreaktor.

In Abbildung 4.1 ist zu erkennen, dass für monometallische Pt-Katalysatoren mit steigender Pt-Beladung von 0.4 wt.% auf 2.4 wt.% der Acetylenumsatz von 25% auf 34% ansteigt. Einzige Ausnahme in dieser Reihe ist der Katalysator Pt1.6, der eine etwas geringe Aktivität als Pt1.2 besitzt, dessen Fehler im Acetylenumsatz allerdings deutlich größer ist. Es zeigt sich ebenfalls, dass mit Ausnahme von Ga0.2Cs0.2Pt0.8/ γ -Al₂O₃ die trimetallischen Pt-Katalysatoren deutlich geringere Umsätze aufweisen als bimetallische Pt-Katalysatoren. Im Vergleich zu den Pd-haltigen Katalysatorsystemen (Abbildung 4.2 und 4.3) weisen die Pd-freien bi- und trimetallischen Platinkatalysatoren niedrige Acetylenumsätze zwischen 22% und 49% auf. Bei den Pd-Pt-haltigen Katalysatoren zeigen fast alle untersuchten Metallkombinationen Acetylenumsätze zwischen

70% und 84%. Hohe Umsätze zwischen 79% und 83% werden ebenfalls von bimetallic Pd-Katalysatoren erreicht, die mit Seltenerdmetallen (Y, Er, Eu) promotiert wurden. Für die Reihe der Pd-Katalysatoren ist besonders auffällig, dass alle mit Seltenerdmetallen promotierte Pd-Katalysatoren deutlich höhere Umsätze aufweisen als monometallische Pd-Katalysatoren oder das Pd_{0.8}Ag_{0.8} Referenzsystem. Der höchste Umsatz von 84% wird in der Reihe der Pd-Pt-Systeme von Pt_{0.8}Pd_{0.8}Bi_{0.2}/γ-Al₂O₃ erzielt.

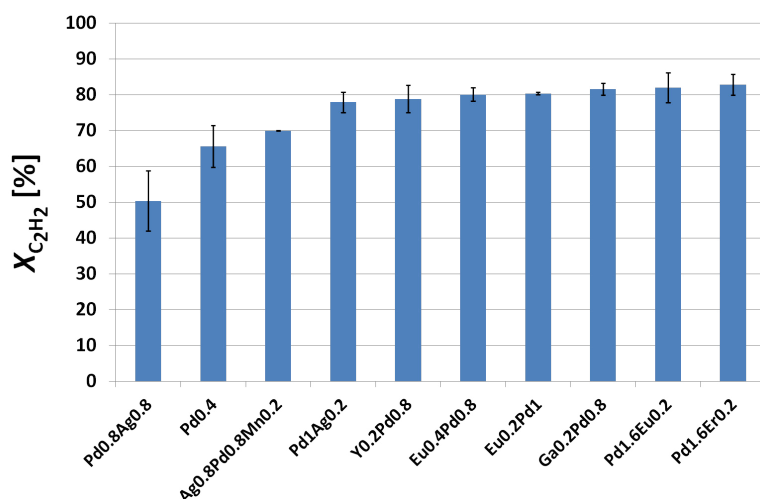


Abbildung 4.3: Acetylenumsatz Pd-haltiger Katalysatoren bei 1 bar und 65°C im 128-fach Hochdurchsatzreaktor.

Die Umsatzergebnisse der Hochdurchsatzmessungen können grob nach folgender Reihe sortiert werden, wobei eine scharfe Abgrenzung zwischen den einzelnen Gruppen nur schwer zu ziehen ist, da die Umsätze der einzelnen Systeme auch von den jeweiligen Metallgehalten abhängen: Pd-X₁ ≈ Pd-Pt-X₁ > Pd ≈ Pd-Pt-X₂ > Pd-Ag > Pt-X₁-X₂ (mit X₁ = Er, Eu, Y, Bi, Ho, Ce und X₂ = Sc, Yb, Hf, Zr, Mn, Dy, La, Tm, Ca, Mg, Ga, Gd).

Als Maß für den Fehler in den berechneten Acetylenumsätzen wurden die Standardabweichungen für den jeweiligen Umsatzmittelwert bestimmt. Für die Leerkanäle werden mit $\sigma_{C_2H_2} = 11\%$ die höchsten Fehler im Acetylenumsatz erhalten, was auf in die Leerkanäle gelaufene Precursorlösung zurückgeführt werden kann. Die Fehler im Acetylenumsatz für die Pt-Katalysatoren liegen zwischen 1% und 10% und sind im Vergleich zu den Pd-Pt- und Pd-Systemen deutlich größer. Gleicht man diese zusätzlich mit der Monolithgeometrie ab, so ist zu erkennen, dass ab Spalte 8 und in den korrespondierenden Kanälen in den Spalten 1-7 die größten Abweichungen beobachtet werden. Diese Abweichungen könnten zunächst auf einen Einfluss der Katalysatorgeometrie und somit der Lage der einzelnen Monolithkanäle hinweisen. Allerdings müssten dazu die Gesamtflächen aller aufgenommenen 147 Gaschromatogramme konstant sein, da über das Injektionssystem gleiche Massenströme des Prüfgases dosiert werden. Eine Betrachtung der

Gesamtflächen zeigt aber, dass die Peakflächen für die Spalten 8-16 stark variieren (siehe Anhang B.2 Abbildung B.2). Dies deutet darauf hin, dass die Monolithoberfläche Unebenheiten aufweist, die dazu führten, dass während der Messungen der einzelnen Monolithkanäle diese nicht vollständig von der ringförmigen Teflondichtung des Probenahmeventils abgedichtet wurden.

Die Ethylenselektivitäten aller gemessener Katalysatorsysteme der Hochdurchsatzuntersuchung liegt zwischen 58% und 90%, wobei die höchsten Ethylenselektivitäten oberhalb 80% fast ausschließlich von Pd-freien Katalysatoren erreicht werden konnten. Die einzige Ausnahme bildet der Pd0.8Ag0.8/ γ -Al₂O₃-Katalysator mit 81%. Die hohen Selektivitäten der Platinkatalysatoren ist insofern bemerkenswert, da Platin als Aktivkomponente in der Acetylenhydrierung im Vergleich zu anderen Metallen wie z. B. Rh oder Pd^[40, 107] durchweg schlechtere Selektivitäten zum gewünschten Zwischenprodukt Ethylen aufweist. Ähnliche Selektivitätsverhalten werden auch in der Hydrierung von 1,3-Butadien zu 1-Buten an Edelmetallkatalysatoren beobachtet. Im Vergleich zu Palladium wird von Platin die Hydrierung des Diens zu Butan begünstigt.^[53] In DFT-Rechnungen konnten VALCÁRCEL et al. zeigen, dass die Adsorptionsenergie von di- σ -gebundenem 1-Buten an Pd(111) deutlich geringer ist als an Pt(111). Die bevorzugte π -gebundene Butenspezies an Pd(111) begünstigt zudem die Desorption des Alkens gegenüber dessen Reaktion zum Alkan, so dass neben der thermodynamischen Kontrolle der Alkenselektivität ebenfalls eine mechanistische Komponenten zum Tragen kommt.^[46]

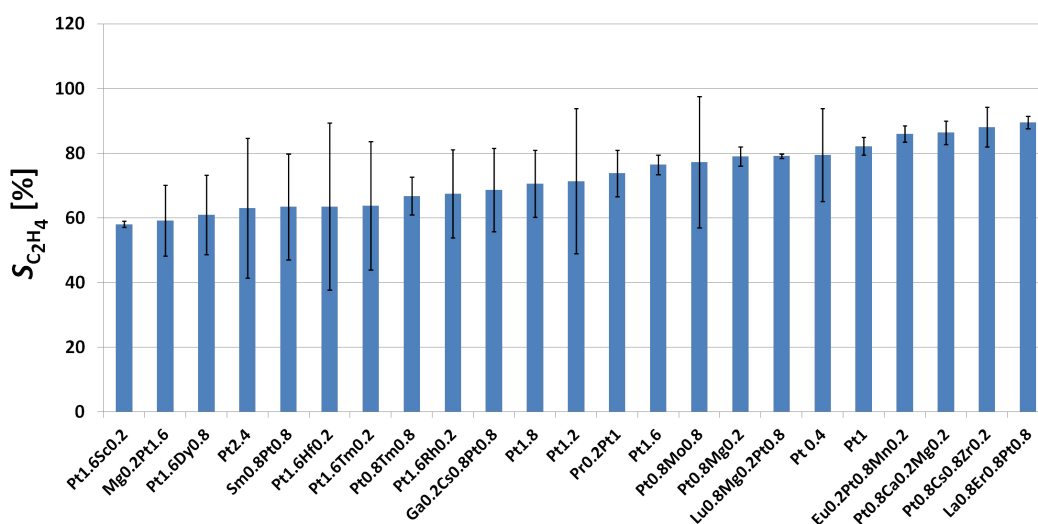


Abbildung 4.4: Ethylenselektivität Pt-haltiger Katalysatoren bei 1 bar und 65°C im 128-fach Hochdurchsatzreaktor.

Abbildung 4.4 zeigt, dass die Systeme Eu0.2Pt0.8Mn0.2, Pt0.8Cs0.8Zr0.2 und La0.8Er0.8Pt0.8 mit 86%, 88% und 90% die höchsten Ethylenselektivitäten besitzen, gleichzeitig aber auch die niedrigsten Acetylenumsätze zwischen 22% und 24% aufweisen. Analog dazu besitzen die Pla-

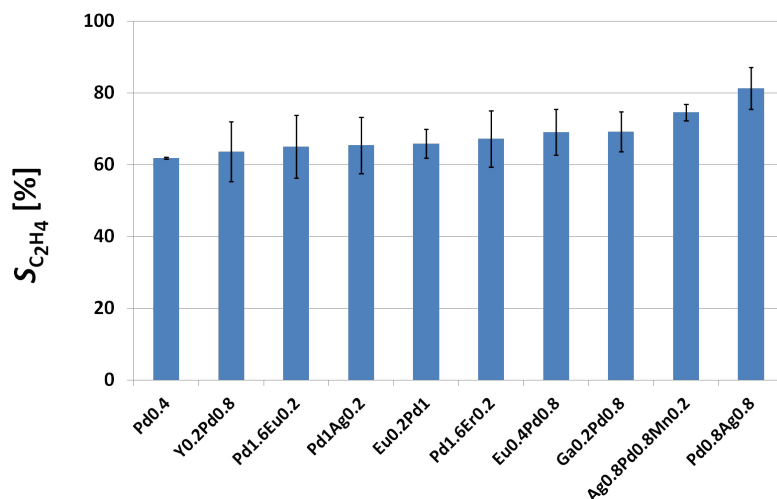


Abbildung 4.6: Ethylenselektivität Pd-haltiger Katalysatoren bei 1 bar und 65°C im 128-fach Hochdurchsatzreaktor.

Ethylenselektivität bei gleichzeitig hohem Acetylenumsatz.^[6] Hier ergibt sich im Vergleich zu den Intermetallischen Phasen der Vorteil, dass Ga0.2Pd0.8/ γ -Al₂O₃ nasschemisch präpariert wurde und keine Festkörpersynthese unter Argonatmosphäre nötig ist.^[140]

Für drei unterschiedliche Pd-Pt-Katalysatorsysteme wurde der Einfluss der Imprägnierungsreihenfolge der einzelnen Metalle auf die Aktivität sowie die Selektivität untersucht. Für die Katalysatoren Pd0.8Pt1.6 und Pt1.6Pd0.8 wurde im 1. Imprägnierungsschritt der Washcoat der Monolithkanäle 23 und 26 zunächst mit Pd bzw. Pt beschichtet, im 2. Imprägnierungsschritt nach dem Trocknen in der Mikrowelle anschließend mit Pt bzw. Pd. Die Systeme Pt0.8Pd0.8Tm0.2 und Pd0.8Pt0.8Tm0.2 (Kanäle 25 und 29) sowie Pt0.8Pd0.8Eu0.2 und Pd0.8Pt0.8Eu0.2 (Kanäle 40 und 46) wurden ebenfalls in unterschiedlicher Reihenfolge mit den jeweiligen Metallen imprägniert (siehe Anhang B.1 Tabelle B.3). Betrachtet man zunächst das System Pd0.8Pt1.6 und Pt1.6Pd0.8, erkennt man, dass der Acetylenumsatz unter identischen Versuchsbedingungen für Pd0.8Pt1.6/ γ -Al₂O₃ 68%, der für Pt1.6Pd0.8/ γ -Al₂O₃ 73% beträgt. Die Ethylenselektivität wird durch die Präparationsreihenfolge kaum beeinflusst (66% bzw. 67%). Aufgrund der Unebenheiten der Monolithkanäle müssen aber für einen validen Vergleich der Umsätze und der Ethylenselektivitäten die Standardabweichungen der jeweiligen Kanäle um den Mittelwert für den Umsatz und die Selektivität mit berücksichtigt werden. Diese sind als Fehlerbalken in den jeweiligen Umsatz- und Selektivitätsdiagrammen abgebildet. Im Rahmen der Messgenauigkeit kann ein Einfluss der Imprägnierungsreihenfolge für die Aktivität und die Selektivität ausgeschlossen werden.

Ein ähnliches Bild zeichnet sich für die beiden anderen untersuchten Systeme ab. Die Standardabweichungen im Umsatz und in der Ethylenselektivität sind für alle Kanäle deutlich größer als

die jeweiligen Umsatz- und Selektivitätsunterschiede, so dass auch hier nicht nachgewiesen werden kann, dass die Reihenfolge der Metallimprägnierung unter den in dieser Arbeit verwendeten Versuchsbedingungen der Hochdurchsatzmessung einen Einfluss auf die Katalysatorperformance hat.

In den nachfolgenden Tabellen 4.1 und 4.2 sind die Ethan- und C₄-Selektivitäten aller Katalysatoren aufgelistet. Im Vergleich zu den Pd- und Pd-Pt-Systemen besitzen die Platinkatalysatoren höhere Ethanselektivitäten, weisen allerdings deutlich geringere Mengen an gebildeten C₄-Kohlenwasserstoffen auf. Bereits 1964 konnte WEBB zeigen, dass bei der Hydrierung von Dimethylacetylen an Edelmetallen der Gruppe VIIIB Isomerisierungsreaktionen zu cis-2-Buten für die Metalle der 3. Reihe (Os, Ir, Pt) deutlich geringer sind als für Ruthenium, Rhodium und Palladium.^[7, 165] Die Selektivität der 1,3-Butadien Bildung nimmt ebenfalls von der 2. zur 3. Reihe ab. Untersuchungen zur Acetylenhydrierung an den Platinmetallen ergab für die Olefinselektivität folgende Reihenfolge: Pd > Rh > Pt > Ru > Os > Ir.^[166] Vergleicht man diese Beobachtungen aus der Literatur mit den in dieser Arbeit durchgeführten Hochdurchsatzmessungen, können diese Trends in den erzielten Umsatz- und Selektivitätsverhalten der Pd- und Pt-Katalysatoren wiedergefunden werden.

Bezüglich der C₄-Selektivität ist kein nennenswerter Unterschied zwischen den Pd-Pt- und den Pd-Katalysatoren zu erkennen. In der Reihe der Pd-Katalysatoren besitzen die beiden Katalysatoren Pd_{0.8}Ag_{0.8}/γ-Al₂O₃ und Pd_{0.8}Ag_{0.8}Mn_{0.2}/γ-Al₂O₃ mit 11.9% und 13.3% die niedrigsten Ethanselektivitäten. Im direkten Vergleich mit dem Pd_{0.4} Referenzsystem ist vor allem bei der Dimerisierung zu C₄-Kohlenwasserstoffen kein nennswarter Einfluss der Zweit- bzw. Drittmetalle zu erkennen.

Generell stellt sich die Frage, auf welche Art und Weise die Zweit- und Drittmetalle die Aktivität sowie die Produktselektivitäten von Palladium und Platin beeinflussen. Wie bereits einleitend in Abschnitt 2.3.6 erwähnt, ist die Aktivität von Platin als Aktivkomponente in der Acetylenhydrierung geringer als von Palladium,^[7] so dass die niedrigen Acetylenumsätze der Pt-Systeme in den Hochdurchsatzmessungen den in der Literatur beschriebenen Beobachtungen entsprechen. Ausgehend von der Annahme, dass Palladium, Platin und Silber jeweils in ihrer metallischen Form Pd⁰, Pt⁰ und Ag⁰ vorliegen, könnten die Aktivitätsunterschiede zwischen den reinen Pt- und den Pd-Pt-Systemen über die Segregation von Palladium an die Oberfläche von evtl. gebildeten Pd-Pt-Partikeln erklärt werden. Ab-initio Rechnungen von LOVVIK^[119] an (111)-Oberflächen von Pd_{0.95}M_{0.05} Legierungen (mit M = Ag, Au, Mn, Pt, Ru) zeigen, dass bei negativen Segregationsenergien der Metalle diese bevorzugt an die Oberfläche wandern. Die Segregationsenergie E_{seg} ist als Differenz zwischen den Freien Energien einer Oberflächen-Site und einer Bulk-Site definiert, so dass bei einem positiven Wert von E_{seg} das entsprechende Metall

Tabelle 4.1: Ethan- und C₄-Selektivitäten der Pt- und Pd-Pt-Katalysatoren bei 65°C.

Pt-Katalysatoren			Pd-Pt-Katalysatoren		
Katalysator	$S_{C_2H_6}$	S_{C_4}	Katalysator	$S_{C_2H_6}$	S_{C_4}
Eu0.2Pt0.8Mn0.2	12.6	1.4	Hf0.8Pt0.2Pd0.8	22.8	14.5
Ga0.2Cs0.8Pt0.8	25.5	5.8	Ho0.8Pd0.8Pt0.2	17.6	15.1
La0.8Er0.8Pt0.8	8.9	1.5	Pd0.2Pt1	17.2	7.2
Lu0.8Mg0.2Pt0.8	16.4	4.5	Pd0.2Sc0.8Pt0.8	26.2	9.1
Mg0.2Pt1.6	32.2	8.6	Pd0.4Pt0.8	21.5	12.8
Pr0.2Pt1	20.6	5.6	Pd0.8Ga0.8Pt0.8	18.7	13.4
Pt 0.4	17.6	2.9	Pd0.8Mn0.2Pt0.8	17.9	13.3
Pt0.8Ca0.2Mg0.2	12.0	1.6	Pd0.8Pt0.2Eu0.2	16.3	14.6
Pt0.8Cs0.8Zr0.2	8.0	4.0	Pd0.8Pt0.8	24.8	14.0
Pt0.8Mg0.2	19.4	1.5	Pd0.8Pt0.8Dy0.8	22.9	13.8
Pt0.8Mo0.8	16.7	6.0	Pd0.8Pt0.8Mn0.2	15.1	13.8
Pt0.8Tm0.8	26.7	6.5	Pd0.8Pt0.8Tm0.2	24.0	14.0
Pt1	16.1	1.8	Pd0.8Pt0.8Zr0.2	13.2	13.7
Pt1.2	23.4	5.2	Pd0.8Pt1.6	24.6	13.4
Pt1.6	19.4	4.2	Pd1Pt0.8	13.9	13.9
Pt1.6Dy0.8	31.2	7.8	Pt0.8Gd0.2Pd0.8	24.0	14.5
Pt1.6Hf0.2	29.3	7.2	Pt0.8La0.8Pd0.8	20.5	14.5
Pt1.6Rh0.2	28.8	3.7	Pt0.8Pd0.8Bi0.2	9.8	14.2
Pt1.6Sc0.2	30.2	11.8	Pt0.8Pd0.8Ce0.2	13.7	14.5
Pt1.6Tm0.2	29.7	6.5	Pt0.8Pd0.8Eu0.2	13.7	14.3
Pt1.8	25.3	4.1	Pt0.8Pd0.8Tm0.2	25.8	14.3
Pt2.4	30.4	6.6	Pt0.8Pd0.8Yb0.2	18.7	14.2
Sm0.8Pt0.8	29.4	7.1	Pt0.8Pd0.8Zr0.2	24.2	13.8
			Pt1.6Pd0.8	23.1	14.4
			Pt1Pd0.2	29.1	8.3
			Sm0.8Pd0.8Pt0.2	19.5	14.6
			Yb0.2Pd0.8Pt0.8	23.8	13.8

Tabelle 4.2: Ethan- und C₄-Selektivitäten der Pd-Katalysatoren bei 65°C.

Katalysator	$S_{C_2H_6}$	S_{C_4}
Ag0.8Pd0.8Mn0.2	12.1	13.3
Eu0.2Pd1	19.6	14.6
Eu0.4Pd0.8	16.0	14.9
Ga0.2Pd0.8	15.8	15.1
Pd0.4	24.5	13.7
Pd0.8Ag0.8	6.9	11.9
Pd1.6Er0.2	18.1	14.7
Pd1.6Eu0.2	20.7	14.3
Pd1Ag0.2	20.3	14.2
Y0.2Pd0.8	21.7	14.7

die Besetzung von Bulkplätzen bevorzugt.^[119] Für Platin ergibt sich nach LOVVIK ein positiver Wert für $E_{seg} \approx 8$ kJ/mol, so dass in den berechneten Pd_{0.95}Pt_{0.05} Legierungen Palladiumatome an die Oberfläche wandern. Nimmt man ein ähnliches Verhalten von Palladium für die in dieser Arbeit untersuchten Pd-Pt-Katalysatoren an, kann deren höhere Aktivität gegenüber den Pt-Katalysatoren durch die Anwesenheit von Pd-Atomen an der Partikeloberfläche erklärt werden.

Im Gegensatz zu Platin besitzt Silber einen negativen Wert der Segregationsenergie von ≈ -28 kJ/mol. Dies bedeutet, dass nach LOVVIK^[119] in einer Pd_{0.95}Ag_{0.05} Legierungen bevorzugt Silberatome an die Oberfläche wandern. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung zu DFT-Rechnungen von GONZÁLEZ et al.,^[120] die für Pd-Ag-Legierungen mit Ag-reichen Oberflächen eine höhere thermodynamische Stabilität als für Pd-reiche Oberflächenszusammensetzungen bestimmt haben. Die Segregation von Silber an der Partikeloberfläche führt dazu, dass die Pd-Oberfläche, die für die Hydrierung zur Verfügung steht, abnimmt. Damit lässt sich erklären, dass der Acetylenumsatz des Pd0.8Ag0.8/ γ -Al₂O₃-Katalysators mit 50% im Vergleich zu Pd0.4/ γ -Al₂O₃ ($X_{C_2H_2} = 66\%$) deutlich niedriger ist.

Die Monolithbibliothek wurde vor den Hochdurchsatzuntersuchungen bei 400°C calciniert. Bei dieser Temperatur sollte gewährleistet sein, dass alle Metallnitratre in die entsprechenden Oxide überführt wurden. Bei der anschließenden Reduktion des Monolithen bei 400°C werden leicht reduzierbare Metalloxide von Palladium,^[167] Platin^[168] und Silber^[113] vollständig zu den Metallen reduziert (siehe Tabelle 4.3). Für schwer reduzierbare Oxide wie z. B. Y₂O₃,^[169] CeO₂^[170] oder Mn₂O₃^[171] reicht diese Temperatur nicht aus. Vor allem für Oxide der Seltenerdmetalle werden für die Reduktion Temperaturen oberhalb von 500°C benötigt,^[169, 172] so dass

Tabelle 4.3: Reduktionstemperaturen verschiedener Metalloxide.

Oxidspezies	T_R [°C]
Bulk PtO_x	150-300 ^[168]
Pt^sO	-25 ^[168]
PtO	50 ^[168]
PtO_2	100 ^[168]
Bulk PdO_x	>300 ^[173]
Pd^sO	<30 ^[173, 174]
PdO	130 ^[174]
AgO	70 ^[113]
Ag_2O	130 ^[113]
Ce_2O_3	400-600 ^[170]
CeO_2	>1000 ^[170]
La_2O_3	>500 ^[136]
Mn_2O_3	>800 ^[171]
Dy_2O_3	720 ^[175]

hier davon ausgegangen werden muss, dass diese in den getesteten Katalysatoren als Oxide vorliegen.

Nach AHN et al.^[136] zeigen einige Seltenerdmetalle wie z. B. La_2O_3 und Nb_2O_5 , die bereits bei Temperaturen <500°C partiell reduziert werden können, in der Gegenwart von Edelmetallen einen SMSI-Effekt. Die teilweise Bedeckung von Pd-Ensembles durch reduzierte La-Oxide verhindert in der Acetylenhydrierung an Pd-X/ SiO_2 -Katalysatoren (mit X = La, Nb) die Bildung unselektiver Zwischenspezies, die an mehrere Pd-Zentren koordiniert werden und somit die Ethylenselektivität verringern. Die hohe Ethylenselektivität von $La_{0.8}Er_{0.8}Pt_{0.8}/\gamma-Al_2O_3$ ($S_{C_2H_4} = 90\%$) könnte somit ebenfalls über einen SMSI-Effekt zwischen partiell reduzierten La-Oxidspezies und Platin erklärt werden. Allerdings zeigen Pt-, PdPt- sowie Pd-Katalysatoren, die mit Zirkon, Mangan und weiteren Seltenerdmetallen promotiert wurden, ebenfalls sehr hohe Ethylenselektivitäten. Nach TAUSTER zeigen Oxide von ZrO_2 sowie Sc_2O_3 , Y_2O_3 und HfO_2 bei Reduktionstemperaturen unterhalb 700°C keinen SMSI-Effekt,^[169] so dass eine allgemeine Selektivitätssteigerung bezüglich des Olefins bedingt durch einen SMSI-Effekt der Seltenerdmetalle hier nicht ohne Weiteres angenommen werden kann.

Um die Aktivität und die Selektivität der bei 65°C getesteten Katalysatoren in ihrer Performance unter industrienahen Bedingungen besser einschätzen zu können, wurden die Hochdurchsatzmessungen bei 50°C wiederholt. Dazu wurde der Monolith über Nacht in Argon von 65°C auf

50°C abgekühlt und im direkten Anschluss daran die Messungen der einzelnen Monolithkanäle wiederholt. In den Tabellen 4.4 bis 4.5 sind die Umsätze bei 65°C und bei 50°C dargestellt.

Tabelle 4.4: Acetylenumsätze der Pt- und der Pd-Pt-Katalysatoren bei 65°C und 50°C.

Pt-Katalysatoren			Pd-Pt-Katalysatoren		
Katalysator	$X_{C_2H_2}$ [65°C]	$X_{C_2H_2}$ [50°C]	Katalysator	$X_{C_2H_2}$ [65°C]	$X_{C_2H_2}$ [50°C]
Eu0.2Pt0.8Mn0.2	23.3	22.5	Hf0.8Pt0.2Pd0.8	74.6	67.9
Ga0.2Cs0.8Pt0.8	32.8	29.6	Ho0.8Pd0.8Pt0.2	79.7	72.2
La0.8Er0.8Pt0.8	23.6	22.9	Pd0.2Pt1	37.2	30.8
Lu0.8Mg0.2Pt0.8	27.1	24.3	Pd0.2Sc0.8Pt0.8	42.5	36.4
Mg0.2Pt1.6	34.5	30.6	Pd0.4Pt0.8	58.3	48.0
Pr0.2Pt1	31.2	28.9	Pd0.8Ga0.8Pt0.8	72.9	61.0
Pt 0.4	25.2	24.2	Pd0.8Mn0.2Pt0.8	73.7	64.3
Pt0.8Ca0.2Mg0.2	24.1	22.6	Pd0.8Pt0.2Eu0.2	79.6	71.5
Pt0.8Cs0.8Zr0.2	22.4	21.8	Pd0.8Pt0.8	71.8	65.8
Pt0.8Mg0.2	25.7	24.0	Pd0.8Pt0.8Dy0.8	72.4	64.9
Pt0.8Mo0.8	27.1	25.3	Pd0.8Pt0.8Mn0.2	76.4	64.6
Pt0.8Tm0.8	30.6	27.7	Pd0.8Pt0.8Tm0.2	72.8	66.0
Pt1	25.9	24.0	Pd0.8Pt0.8Zr0.2	76.6	63.8
Pt1.2	28.4	26.0	Pd0.8Pt1.6	68.4	61.8
Pt1.6	28.0	25.8	Pd1Pt0.8	78.5	68.2
Pt1.6Dy0.8	34.0	31.2	Pt0.8Gd0.2Pd0.8	73.6	67.0
Pt1.6Hf0.2	33.7	30.9	Pt0.8La0.8Pd0.8	72.8	64.7
Pt1.6Rh0.2	30.2	27.2	Pt0.8Pd0.8Bi0.2	83.7	71.7
Pt1.6Sc0.2	49.0	42.9	Pt0.8Pd0.8Ce0.2	80.6	71.6
Pt1.6Tm0.2	31.0	28.2	Pt0.8Pd0.8Eu0.2	80.8	71.3
Pt1.8	30.2	27.4	Pt0.8Pd0.8Tm0.2	73.7	67.8
Pt2.4	33.4	30.4	Pt0.8Pd0.8Yb0.2	75.9	67.4
Sm0.8Pt0.8	32.2	29.6	Pt0.8Pd0.8Zr0.2	72.4	65.1
			Pt1.6Pd0.8	73.2	66.5
			Pt1Pd0.2	42.0	36.2
			Sm0.8Pd0.8Pt0.2	77.1	69.2
			Yb0.2Pd0.8Pt0.8	71.8	64.5

Für alle untersuchten Katalysatorsysteme ist bei 50°C der Acetylenumsatz kleiner als bei 65°C, was bei einer Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion nach

Arrhenius auch zu erwarten ist. Im Falle der Pt-Katalysatoren liegt die Umsatzänderung zwischen 4% und 12%. Die Umsatzänderungen für die Pd-Pt- sowie für die Pd-Katalysatoren sind deutlich größer. Die höchsten Umsatzrückgänge konnten für die Pd-Ag-Systeme Pd_{0.8}Ag_{0.8} (-28%) und Pd_{0.8}Ag_{0.8}Mn_{0.2} (-23%) beobachtet werden (siehe Tabelle 4.5).

Tabelle 4.5: Acetylenumsätze der Pd-Katalysatoren bei 65°C und 50°C.

Katalysator	X _{C₂H₂} [65°C]	X _{C₂H₂} [50°C]
Ag _{0.8} Pd _{0.8} Mn _{0.2}	69.9	54.1
Eu _{0.2} Pd ₁	80.3	76.2
Eu _{0.4} Pd _{0.8}	80.0	72.4
Ga _{0.2} Pd _{0.8}	81.6	74.0
Pd _{0.4}	65.6	58.0
Pd _{0.8} Ag _{0.8}	50.3	36.0
Pd _{1.6} Er _{0.2}	82.8	79.7
Pd _{1.6} Eu _{0.2}	82.0	79.1
Pd ₁ Ag _{0.2}	77.9	71.7
Y _{0.2} Pd _{0.8}	78.8	72.4

Die Ethylenselektivitäten der Pt-Katalysatoren liegen bei 50°C etwas höher als für die Messungen bei 65°C, was für eine Folgereaktion $A \rightarrow B \rightarrow C$ über den gleichzeitigen Umsatzrückgang erklärt werden kann (Tabelle 4.6). Im Falle der Pd-Pt- und der Pd-Katalysatoren ändert sich die Ethylenselektivität im Rahmen der Messgenauigkeit kaum (Tabelle 4.7). Auch die Selektivitäten zu Ethan und den C₄-Kohlenwasserstoffen sind kaum temperaturabhängig. Die Selektivität von Ethylen als Zwischenprodukt wird in der Hydrierung von Acetylen vom Umsatz und somit auch von der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten beeinflusst, da Ethylen nur aus Acetylen gebildet wird. Im Gegensatz dazu kann Ethan nicht nur über die Folgereaktion Acetylen \rightarrow Ethylen \rightarrow Ethan gebildet werden, sondern auch über die direkte Hydrierung von Acetylen oder Ethylen aus dem Feedstrom. Die Bildung der C₄-Kohlenwasserstoffe verläuft primär über dissoziativ adsorbierte Acetylenintermediate, die auch von Ethylen gebildet werden können. Somit existieren für die Bildung der unerwünschten Nebenprodukte mehrere Reaktionspfade, die nicht zwangsläufig vom Acetylenumsatz und von der Reaktionstemperatur abhängig sind.

Tabelle 4.6: Ethylenselektivitäten der Pt- und der Pd-Pt-Katalysatoren bei 65°C und 50°C.

Pt-Katalysatoren			Pd-Pt-Katalysatoren		
Katalysator	$S_{C_2H_4}$ [65°C]	$S_{C_2H_4}$ [50°C]	Katalysator	$S_{C_2H_4}$ [65°C]	$S_{C_2H_4}$ [50°C]
Eu0.2Pt0.8Mn0.2	86.0	88.7	Hf0.8Pt0.2Pd0.8	62.7	60.4
Ga0.2Cs0.8Pt0.8	68.7	77.7	Ho0.8Pd0.8Pt0.2	67.3	67.9
La0.8Er0.8Pt0.8	89.6	90.3	Pd0.2Pt1	75.6	83.9
Lu0.8Mg0.2Pt0.8	79.1	82.9	Pd0.2Sc0.8Pt0.8	64.7	68.4
Mg0.2Pt1.6	59.2	65.0	Pd0.4Pt0.8	65.7	64.6
Pr0.2Pt1	73.8	79.3	Pd0.8Ga0.8Pt0.8	67.8	68.4
Pt 0.4	79.5	85.4	Pd0.8Mn0.2Pt0.8	68.8	69.6
Pt0.8Ca0.2Mg0.2	86.4	88.5	Pd0.8Pt0.2Eu0.2	69.1	69.9
Pt0.8Cs0.8Zr0.2	88.1	96.8	Pd0.8Pt0.8	61.2	60.6
Pt0.8Mg0.2	79.1	82.8	Pd0.8Pt0.8Dy0.8	63.3	62.1
Pt0.8Mo0.8	77.3	83.8	Pd0.8Pt0.8Mn0.2	71.1	69.8
Pt0.8Tm0.8	66.8	77.9	Pd0.8Pt0.8Tm0.2	61.9	60.7
Pt1	82.2	84.5	Pd0.8Pt0.8Zr0.2	73.0	73.0
Pt1.2	71.4	76.6	Pd0.8Pt1.6	62.1	59.9
Pt1.6	76.4	78.1	Pd1Pt0.8	72.1	71.3
Pt1.6Dy0.8	61.0	66.4	Pt0.8Gd0.2Pd0.8	61.6	60.2
Pt1.6Hf0.2	63.6	67.1	Pt0.8La0.8Pd0.8	65.1	63.1
Pt1.6Rh0.2	67.5	72.5	Pt0.8Pd0.8Bi0.2	76.1	74.6
Pt1.6Sc0.2	58.1	55.9	Pt0.8Pd0.8Ce0.2	71.9	71.0
Pt1.6Tm0.2	63.8	68.8	Pt0.8Pd0.8Eu0.2	72.0	69.4
Pt1.8	70.6	73.9	Pt0.8Pd0.8Tm0.2	59.9	58.8
Pt2.4	63.0	66.6	Pt0.8Pd0.8Yb0.2	67.1	65.7
Sm0.8Pt0.8	63.5	67.6	Pt0.8Pd0.8Zr0.2	62.0	62.7
			Pt1.6Pd0.8	62.5	59.2
			Pt1Pd0.2	62.6	66.6
			Sm0.8Pd0.8Pt0.2	65.9	64.2
			Yb0.2Pd0.8Pt0.8	62.4	60.7

Tabelle 4.7: Ethylenselektivitäten der Pd-Katalysatoren bei 65°C und 50°C.

Katalysator	$S_{C_2H_4}$ [65°C]	$S_{C_2H_4}$ [50°C]
Ag0.8Pd0.8Mn0.2	74.6	81.6
Eu0.2Pd1	65.8	72.7
Eu0.4Pd0.8	69.0	72.3
Ga0.2Pd0.8	69.2	76.5
Pd0.4	61.8	66.1
Pd0.8Ag0.8	81.3	91.3
Pd1.6Er0.2	67.2	71.6
Pd1.6Eu0.2	65.0	70.3
Pd1Ag0.2	65.4	71.7
Y0.2Pd0.8	63.6	70.0

4.2 Aktivitätsmessungen im Rohrreaktor MR3

In den Hochdurchsatzmessungen konnten einige Metallkombinationen als potentielle neue Katalysatoren für die Acetylenhydrierung identifiziert werden. Der nächste Schritt zur Entwicklung von industriell anwendbaren Katalysatoren ist ein Scale-Up auf Trägerkatalysatoren. Diese bieten den Vorteil, dass sie im Gegensatz zu den monolithischen Strukturen flexibler zu handhaben und im Gegensatz zu den Schalenkatalysatoren aufgrund ihrer höheren Metallbeladung einfacher zu charakterisieren sind. In der Regel werden Selektivitäten von Katalysatoren bei gleichem Umsatz verglichen. Der experimentelle Aufbau der Hochdurchsatzapparatur konnte dies allerdings nicht gewährleisten, da sich die Volumenströme des Prüfgases nicht für jeden Monolithkanal und damit für die einzelnen Katalysatoren individuell variieren ließen um einen bestimmten Umsatz zu erreichen.

4.2.1 Reproduzierbarkeitsmessungen am Referenzkatalysator Y41719

Nach der Kalibrierung der GC-Analytik wurde die Anlage für die Gasphasenhydrierung von Acetylen unter industriellen tail-end Bedingungen auf ihre Reproduzierbarkeit untersucht. Dazu wurden zunächst Messungen am vom Industriepartner zur Verfügung gestelltem Referenzkatalysator Y41719 durchgeführt. Bei dem Katalysator Y41719 handelt es sich um einen Pd-Ag-Schalenkatalysator mit einer Metallbeladung von 0.036 wt.% Palladium und 0.015 wt.% Silber.^[3] Die in den Scale-up Messungen II (siehe Kapitel 4.3) untersuchten Schalenkatalysatoren wurden mit den Umsatz- und Selektivitätsergebnissen dieses Referenzsystems verglichen, das bei einer Temperatur von 40°C und einer GHSV von 4000 h⁻¹ einen Umsatz von 70% sowie

eine Ethylenselektivität von 75-80% aufweisen.^[3]

Für die Reproduktionsmessungen wurde eine Splitfraktion des Schalenkatalysators mit einer Partikelgröße ≥ 1 mm verwendet, die durch Zerstoßen des Katalysatorpellets in einem Mörser gewonnen wurde. Für die Messungen zwischen 40°C und 80°C wurden jeweils 1 g der Splitfraktion eingewogen. Mit einer Raumgeschwindigkeit des Prüfgases von 4000 h⁻¹ ergaben sich dabei Volumenströme, die je nach Katalysatorvolumen zwischen 98.0 und 112 mL/min variieren. Die Temperatur des Reaktors wurde über ein Thermoelement, das in der Mitte der Katalysatorschüttung platziert wurde, verfolgt.

Es wurden zunächst vier Aktivitätsmessungen durchgeführt, wobei für jede Messung neuer Katalysator verwendet wurde. In Abbildung 4.7 sind die Ergebnisse der Aktivitätsmessungen an Y41719 gezeigt. Die Fehlerbalken der einzelnen Messpunkte geben die jeweilige Standardabweichung um den Umsatzmittelwert aus fünf Einzelmessungen an. Für jede der vier Aktivitätsmessungen lag die Standardabweichung im Acetylenumsatz zwischen 0.7% und 3.1%. Mittelt man den Acetylenumsatz bei jeder Temperatur über die Mittelwerte der vier Aktivitätsmessungen und berechnet dafür die Standardabweichung $\sigma_{\text{C}_2\text{H}_2}$ erhält man ein Maß für den Messfehler, der zwischen 1.6% und 2.7% liegt (Tabelle 4.8). Durch das Zerstoßen der zylindrischen Schalenkatalysatoren können keine identischen Splitkörnchen erzeugt werden. Jedes Splitkörnchen verfügt über unterschiedliche Anteile an katalytisch aktiver Oberfläche und Trägermaterial. Die Umsatzschwankungen der vier Messungen können auf variierende Anteile an katalytisch inaktiven Al₂O₃-Adsorptionsplätzen für Acetylen zurückgeführt werden.

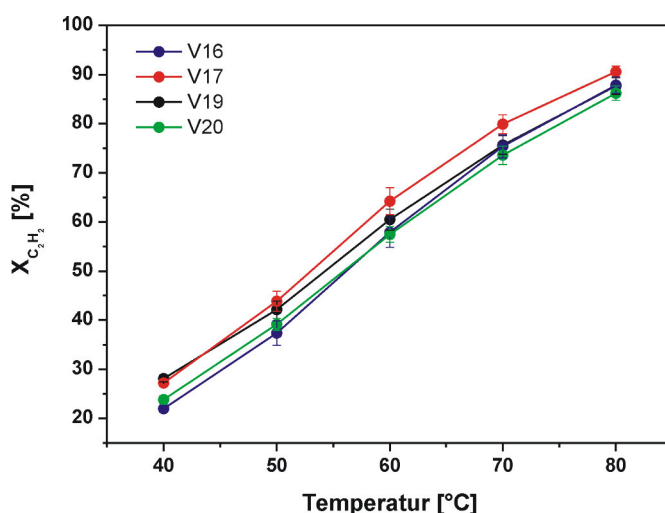


Abbildung 4.7: Acetylenumsatz des Referenzkatalysators Y41719 in vier Vergleichsmessungen.

Tabelle 4.8: Acetylenumsatz im MR3 Rohrreaktor für die Reproduktionsmessungen an Y41719.

$T_{\text{Reaktor}} [^{\circ}\text{C}]$	V16	V17	V19	V20	Umsatzmittelwert [%]	$\sigma_{\text{C}_2\text{H}_2} [\%]$
40	22.0	27.2	28.1	23.8	25.3	2.5
50	37.4	43.8	42.1	39.1	40.6	2.5
60	57.9	64.2	60.5	57.4	60.0	2.7
70	75.4	79.9	75.7	73.6	76.1	2.3
80	87.9	90.6	87.7	86.2	88.1	1.6

In Abbildung 4.8 sind die Selektivitäten der vier Reproduktionsmessungen zwischen 40°C und 80°C gezeigt. Die Ethylenselektivität ist bei allen vier Aktivitätsmessungen im betrachteten Temperaturbereich temperaturunabhängig und liegt zwischen 76% und 81%. Die Selektivität zu Ethan lässt sich in allen vier Messungen reproduzieren. Die Standardabweichungen für die Ethanselektivität sind sehr klein und liegen bei jeder gemessenen Temperatur bei unter 1%. Die Selektivitäten zu den Butenen liegen für die Reproduktionsmessungen bei 16% bis 19%, der Fehler zwischen 1% - 2%. Im Anhang B.4 sind in Tabelle B.6 bis B.8 die Messfehler für die einzelnen Selektivitäten analog zu Tabelle 4.8 aufgelistet.

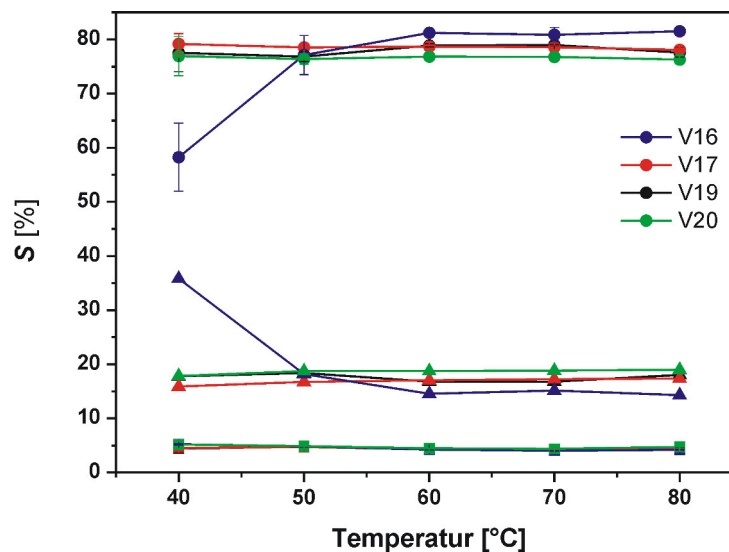


Abbildung 4.8: Selektivitäten des Referenzkatalysators Y41719 in vier Vergleichsmessungen: (●) Ethylen, (▲) Butene, (■) Ethan.

Anschließend wurde eine Aktivitätsmessung an 1.35 g des intakten Schalenkatalysator Y41719 durchgeführt. Die Aktivitäten und Selektivitäten sind in Abbildung 4.9 gezeigt. Im Gegensatz zu den von PACHULSKI^[3] publizierten Umsätzen wurde bei 40°C nur ein Acetylenumsatz von 20% erreicht. Die Selektivität zu Ethylen liegt bei dieser Temperatur bei 78% und damit im vorgegebenen Bereich zwischen 75-80%. Bei Temperaturen über 50°C nimmt die Selektivität zu Ethylen deutlich ab. Gleichzeitig steigt die Ethanselektivität von 6% auf 26% bei 80°C stark

an. Die Selektivität der C_4 -Kohlenwasserstoffe beträgt konstant 16%. Der geringe Acetylenumsatz könnte durch die unzureichende Reaktorgeometrie erklärt werden. Der Innendurchmesser des Rohrreaktors ist mit 10.1 mm klein, der Pelletdurchmesser des Schalenkatalysators d_{Kat} beträgt 4.5 mm, so dass es zu großen Hohlräumen innerhalb der Katalysatorpackung kommt. Dadurch bilden sich Kanalströmungen des Reaktionsgases aus, so dass die Pellets nur teilweise mit dem Gasgemisch in Kontakt kommen und dadurch der Umsatz herabgesetzt wird. Wie in den Hochdurchsatzmessungen wurde in den Reproduktionsmessungen am Schalenkatalysator keine Abhängigkeit der C_4 -Selektivitäten von der Temperatur beobachtet. Es wird vermutet, dass die Oligomerisierung zu den Grünölen über einen alternativen Reaktionspfad abläuft, der unabhängig von der Reaktionstemperatur und der Katalysatorzusammensetzung ist. Ob dies Spillover-Mechanismen sind, bei denen Wasserstoffatome von Palladium auf das Trägermaterial übertragen werden, an denen unselektive Hydriermechanismen ablaufen, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht. Die niedrigen Umsätze in den Reproduktionsmessungen im Vergleich zum Referenzsystem können auch über die unterschiedlichen Reaktorgeometrien, die in dieser Arbeit und vom Industriepartner verwendet wurden, erklärt werden. Der Referenzwert $X_{C_2H_2} = 70\%$ wurde in Messungen in einem Mehrbettrohrreaktor erhalten, in dem pro Messung 12.8 g Katalysator auf jeweils 5 Schichten aufgeteilt, eingesetzt wurden.^[3] Dadurch ist die Anzahl der Katalysatorformlinge und der resultierenden aktiven Oberfläche größer, wodurch höhere Umsätze erzielt werden können.

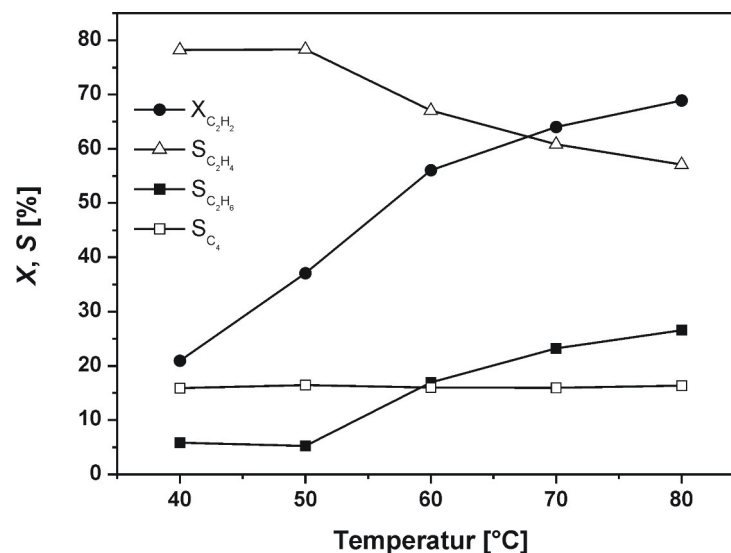


Abbildung 4.9: Referenzmessung am intakten Schalenkatalysator Y41719 bei 10 bar, GHSV = 4000 h^{-1} .

Trotz der Abweichungen im Umsatz vom Referenzwert zeigen die Reproduktions- und Referenzmessungen, dass mit dem in dieser Arbeit entworfenen Reaktorsystem für die selektive Hydrierung von Acetylen reproduzierbare Messergebnisse erhalten werden und die Selektivitätsangaben des Industriepartners erfolgreich nachgestellt werden können.

4.2.2 Übertragung auf Trägerkatalysatoren: Einfluss der Pd-Beladung

Bevor die Metallkombinationen der Monolithkanäle auf Trägerkatalysatoren übertragen und mit den Scale-Up Messungen begonnen wurde, wurde zunächst der Einfluss der Metallbeladung auf die Aktivität von Pd/Al₂O₃-Katalysatoren untersucht. Ziel war es herauszufinden, welche Mengen an Palladium ausreichen, um bei 40°C einen möglichst hohen Acetylenumsatz zu erzielen. Dazu wurden Pd-Katalysatoren mit einer Beladung zwischen 0.05 wt.% und 2.6 wt.% präpariert. In der folgenden Tabelle 4.9 sind die untersuchten Pd-Katalysatoren aufgelistet. Die Präparation der Trägerkatalysatoren erfolgte entsprechend einer Vorschrift von KOMHOM et al.^[102]

Tabelle 4.9: Pd/Al₂O₃-Katalysatoren für die Evaluierung der Metallbeladung für spätere Scale-up Messungen.

Bezeichnung	Beladung [wt.%]	Chargen
TH7	0.05	3
TH8	0.1	3
TH9	0.15	3
TH1	0.18	1
TH10	0.2	4
TH16	0.4	1
TH3	0.54	1
TH11	0.8	4
TH5	1.0	1
TH17	2.6	1, dir. Red.

Die pro Katalysator präparierten Mengen mussten aufgrund der Größe der Formierrohre teilweise chargenweise calciniert und reduziert werden. Aktivitätsmessungen an drei Chargen des Katalysators TH7 zeigen allerdings, dass die Umsatz- und Selektivitätsergebnisse im untersuchten Temperaturbereich im Rahmen des Messfehlers gut übereinstimmen (siehe Anhang B.4 Abbildung B.3). Für alle weiteren Messungen wurden deshalb die einzelnen Chargen der jeweiligen Katalysatoren miteinander vermischt.

Die Aktivitätsmessungen wurden zwischen 40°C und 80°C durchgeführt. Alle Katalysatoren wurden dabei in situ unter reinem Wasserstoff eine Stunde bei 100°C reduziert. Die Umsätze und Selektivitäten bei 40°C sind in der nachfolgenden Tabelle 4.10 aufgelistet. Als Vergleichswert wurde eine Raumgeschwindigkeit von 4000 h⁻¹ gewählt, die in den Evaluierungsuntersuchungen von Axel Pachulski eingestellt wurde.^[3] Daraus ergeben sich entsprechende Werte einer modifizierten Verweilzeit, dem sog. $W/F_{C_2H_2}^0$ -Verhältnis ($m_{Kat}/\dot{n}_{C_2H_2}$, [gh/mol]), die einen Vergleich der Katalysatorperformance erleichtern. Mit steigendem $W/F_{C_2H_2}^0$ -Verhältnis sollte der Umsatz an Acetylen steigen. In den hier durchgeführten Aktivitätsmessungen variieren die

$W/F_{C_2H_2}^0$ -Verhältnisse um einen Mittelwert von 375 gh/mol. Die Werte für $W/F_{C_2H_2}^0$ beziehen sich auf den eingestellten Molenstrom von Acetylen am MFC unter Normbedingungen (siehe Tabelle 4.10).

Tabelle 4.10: Umsatz- und Selektivitätsergebnisse der Pd/Al₂O₃-Katalysatoren aus der Evaluierungsuntersuchung.

Pd [wt.%]	$X_{C_2H_2}$ [%]	$S_{C_2H_4}$ [%]	$S_{C_2H_6}$ [%]	S_{C_4} [%]	$W/F_{C_2H_2}^0$ [gh/mol]
0.05	71	78	4	18	403
0.1	92	73	9	18	362
0.15	99	75	14	11	363
0.18	97	67	15	18	386
0.2	97	68	14	18	380
0.4	97	70	12	18	380
0.54	98	69	13	18	382
0.8	93	65	17	18	360
1.0	94	65	16	19	360
2.6	90	63	19	18	379

Während der Aktivitätsmessungen zeigte sich, dass der Acetylenumsatz für Pd/Al₂O₃-Katalysatoren mit einer steigenden Palladiumbeladung von 0.05 wt.% auf 0.15 wt.% bereits bei 40°C von 71% auf 99% ansteigt. Bei Palladiumbeladungen zwischen 0.15 wt.% und 0.54 wt.% bleibt der Umsatz an Acetylen konstant bei > 97%. Pd-Gehalte oberhalb 0.54 wt.% führen zur Abnahme des Acetylenumsatzes bei 40°C. Bei 2.6 wt% Pd beträgt der Acetylenumsatz nur noch 90%. Die Selektivität zu Ethylen sinkt mit steigender Beladung von 78% auf 63%. Gleichzeitig steigt die Selektivität zu Ethan auf fast 20% an. Die Selektivität der C₄-Kohlenwasserstoffe bleibt nahezu unverändert. Der verringerte Acetylenumsatz mit steigender Pd-Beladung oberhalb 0.54 wt.% kann mit einer Agglomeration des Palladiums während der thermischen Vorbehandlung der Katalysatoren und somit auf größere Palladiumpartikel erklärt werden (siehe Abbildung 4.10). Dadurch nehmen sowohl die aktive Oberfläche als auch die Anzahl der Adsorptionsplätze der Katalysatoren ab, was bereits von SÁRKÁNY et al. in der tail-end Hydrierung an Pd/Al₂O₃ beobachtet wurde.^[50]

Bei den Katalysatoren mit 0.05 und 0.1 wt.% Pd nimmt der Umsatz mit steigender Temperatur zu und erreicht bei 80°C 99%. Bei allen anderen Katalysatoren mit Palladiumgehalten > 0.1 wt% nimmt der Umsatz mit steigender Temperatur teilweise um 5% - 10% ab (Abbildung 4.11). Obwohl es sich bei der Hydrierung von Acetylen um eine exotherme Reaktion han-

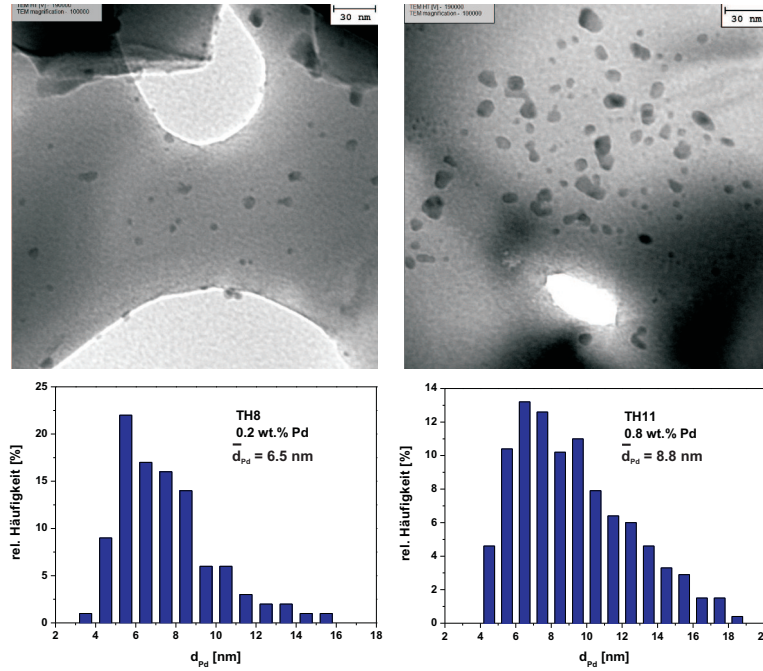


Abbildung 4.10: TEM-Aufnahmen, Partikelgrößenverteilung sowie mittlerer Partikeldurchmesser für TH8 (0.2 wt.% Pd) (links) und TH11 (0.8 wt.% Pd) (rechts).

delt ($\Delta_R H^\ominus = -174.26$ kJ/mol),^[176] kann der Umsatzrückgang bei hohen Palladiumbeladungen nicht allein auf eine Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichts zur Eduktseite erklärt werden. Die thermodynamische Gleichgewichtskonstante K der Reaktion



kann über folgende Gleichung bestimmt werden:

$$K = \exp\left(\frac{\Delta_R G^\ominus}{RT}\right). \quad (27)$$

Mit

$$\Delta_R G^\ominus = \Delta_R H^\ominus - T \Delta_R S^\ominus, \quad (28)$$

$$\Delta_R H^\ominus = \sum v_i \Delta_f H_i^\ominus, \quad (29)$$

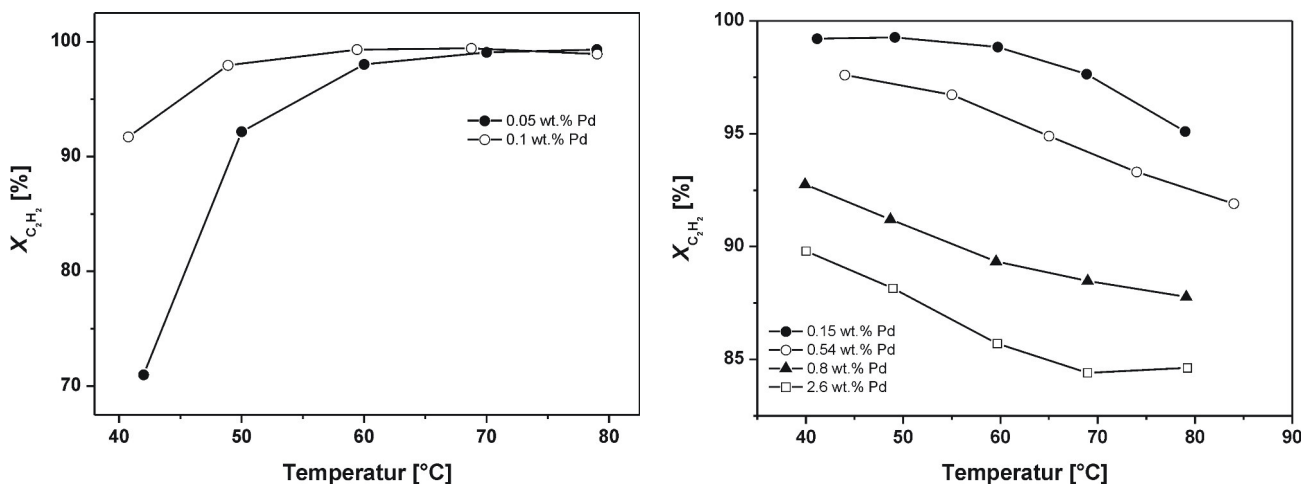


Abbildung 4.11: Acetylenumsätze verschiedener Pd-Trägerkatalysatoren mit einer Palladiumbelastung von 0.05 wt.% bis 2.6 wt.%.

$$\Delta_R S^\ominus = \sum \nu_i S_i^\ominus, \quad (30)$$

und^[176]

$$\Delta_f H^\ominus(\text{C}_2\text{H}_2) = 226.73 \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta_f H^\ominus(\text{C}_2\text{H}_4) = 52.47 \text{ kJ/mol},$$

sowie^[176]

$$S^\ominus(\text{C}_2\text{H}_2) = 200.93 \text{ J/(molK)},$$

$$S^\ominus(\text{C}_2\text{H}_4) = 219.31 \text{ J/(molK)},$$

$$S^\ominus(\text{H}_2) = 130.68 \text{ J/(molK)}$$

berechnet sich K bei 40°C zu $1.6 \cdot 10^{23}$, bei 80°C zu $8 \cdot 10^{19}$. Dabei ist zwar mit steigender Temperatur eine Verlagerung des Gleichgewichts zu erkennen, was für eine exotherme Reaktion auch zu erwarten ist, allerdings ist K auch bei 80°C noch so groß, dass das Gleichgewicht fast vollständig auf der Produktseite liegt. Ein zusätzlicher Faktor, der zum Rückgang des Acetylenumsatzes mit steigender Temperatur führen kann, ist eine Desaktivierung des Katalysators durch Grünöle und/oder Kohlenstoffablagerungen. Für einen Umsatzrückgang durch Desaktivierung spricht zum Einen die grünlich-gelbe Verfärbung des Inertmaterials ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Split) während der Aktivitätsmessung, was auf die Bildung von Grünölen hinweist und zum Anderen, dass die Flächenanteile an Acetylen im Gaschromatogramm während eines Messzeitraumes von 60 Minuten bei konstanter Temperatur nicht konstant bleiben, sich also kein stationärer Zustand einstellt. In Tabelle 4.11 sind die Flächenanteile beispielhaft für den Pd/ Al_2O_3 -Katalysator mit

0.2 wt.% Pd angegeben. Die Auswirkungen auf den Umsatz sind dabei nicht besonders groß, allerdings zeigt sich deutlich, dass der Anteil an Acetylen im Produktgas am Reaktorausgang ansteigt, was auf eine Desaktivierung der Katalysatoren deutet.

Die Aktivitätsmessungen an den Pd/Al₂O₃-Katalysatoren zeigen, dass Palladiumbeladungen von max. 0.15 wt.% ausreichen, um unter den bisher gewählten Versuchsbedingungen einen nahezu vollständigen Acetylenumsatz bei 40°C zu erreichen. Bei diesen niedrigen Metallbeladungen sind die in dieser Arbeit geplanten Charakterisierungsmethoden wie z. B. DRIFT-Spektroskopie und Mikrokalorimetrie, aber auch TPR- und Chemisorptionsmessungen schwierig. Deshalb wurden die Scale-Up Untersuchungen an den Trägerkatalysatoren mit einer Palladiumbeladung von mindestens 0.54 wt.% durchgeführt.

Tabelle 4.11: Flächenanteile eines Pd-Vollkatalysators mit 0.2 wt.% Metallbeladung nach unterschiedlichen Reaktionszeiten bei 60°C und 70°C.

T_{Reaktor} [°C]	Messung	t_{AM} [min]	C_2H_2 [F%]	$X_{\text{C}_2\text{H}_2}$ [%]
60	1	150	0.152	96.1
	2	165	0.1824	95.4
	3	180	0.1871	95.3
	4	195	0.1971	95.0
	5	210	0.2334	94.8
70	1	225	0.2593	93.4
	2	240	0.2789	92.9
	3	255	0.2859	92.7
	4	270	0.2917	92.9
	5	285	0.3935	89.9

4.2.3 Scale-Up Messungen an Trägerkatalysatoren

Aufgrund der Ergebnisse der Hochdurchsatzmessungen wurden für die Scale-Up Messungen im Rohrreaktor an Trägerkatalysatoren diejenigen Metallkombinationen ausgewählt, welche die höchsten Acetylenumsätze und gleichzeitig hohe Ethylenselektivitäten aufwiesen: Pd-Ag-Mn, Pd-Pt-Bi, Pd-Er, Pd-Eu sowie Pd-Y. Die in den Hochdurchsatzmessungen erzielten Umsätze und Selektivitäten der entsprechenden Katalysatoren sind in der folgenden Tabelle 4.12 zusammengefasst.

Tabelle 4.12: Acetylenumsatz und Selektivitäten der für die Scale-Up Messungen ausgewählten Katalysatoren bei 65°C.

Katalysator	$X_{C_2H_2}$ [%]	$S_{C_2H_4}$ [%]	$S_{C_2H_6}$ [%]	S_{C_4} [%]
Pd0.8Ag0.8Mn0.2	69.9	74.6	12.1	13.3
Pd0.8Pt0.8Bi0.2	83.7	76.1	9.8	14.2
Pd1.6Er0.2	82.8	67.2	18.1	14.7
Pd1.6Eu0.8	82.0	65.0	20.7	14.3
Y0.2Pd0.8	78.8	63.6	21.7	14.2

4.2.3.1 Leerrohrmessungen

Um den Einfluss des Reaktor- und des Trägermaterials auf die Katalysatorperformance zu untersuchen, wurden vor Beginn der Umsatz- und Selektivitätsmessungen Aktivitätsmessungen am Leerrohr sowie am Inertmaterial durchgeführt. Für die Messungen wurde durch den leeren bzw. mit Trägermaterial gefüllten Rohrreaktor ein konstanter Volumenstrom an Prüfgas von $\dot{V}_{PG} = 96 \text{ mL/min}$ geleitet. Die Reaktortemperatur wurde dabei schrittweise von 40°C auf 80°C erhöht. Die Ergebnisse der Leerrohrmessungen sowie am Inertmaterial $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sind in Tabelle 4.13 gezeigt. Es ist deutlich zu sehen, dass die Aktivität des Reaktormaterials und von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ im niedrigen Temperaturbereich zwischen 40°C und 60°C im Rahmen der Messgenauigkeit vernachlässigt werden kann. Bei einer Reaktortemperatur von 80°C steigt der Acetylenumsatz in allen drei Messungen auf 4% bis 6% an. Im Falle der an $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ durchgeführten Messungen konnte bei dieser Temperatur zudem eine negative Ethylenselektivität beobachtet werden. Dies kann auf Hydrierung von Ethylen aus dem Feedgas an sauren Zentren des Trägermaterials zurückgeführt werden. In der Literatur wird die Hydrierung von Ethylen an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ diskutiert.^[77] Der in dieser Doktorarbeit als Trägermaterial verwendete Aluminiumoxid-Split ist nicht phasenrein, sondern weist neben der α -Phase noch geringe Anteile (< 5%) γ - und $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ sowie SiO_2 auf, an denen Ethylen zu Ethan hydriert werden kann. Zudem ist eine gelblich-grüne Verfärbung einzelner Splitkörnchen zu beobachten, was ebenfalls auf unterschiedliche Aluminiumoxidphasen zurückgeführt werden kann, an denen Acetylen zu Grünölen polymerisiert wird.^[46, 75] Die Messungen am Leerrohr und am Trägermaterial zeigen, dass bei der relevanten Messtemperatur von 40°C die katalytische Aktivität des Reaktormaterials sowie des Trägers vernachlässigt werden kann.

Tabelle 4.13: Acetylenumsatz der Aktivitätsmessungen im Leerrohr sowie am Inertmaterial zwischen 40°C und 80°C bei 10 bar.

Versuch	T_{Reaktor}	$X_{\text{C}_2\text{H}_2}$ [%]
V226 - $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	42	1.3
	52	2.1
	62	3.1
	71	4.6
	81	6.3
V227 - Leerrohr	41	0.7
	60	1.6
	70	2.6
	80	4.1
V229 - $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	42	0.2
	62	2.2
	82	4.1

4.2.3.2 Pd- und Pd-Ag-Katalysatoren

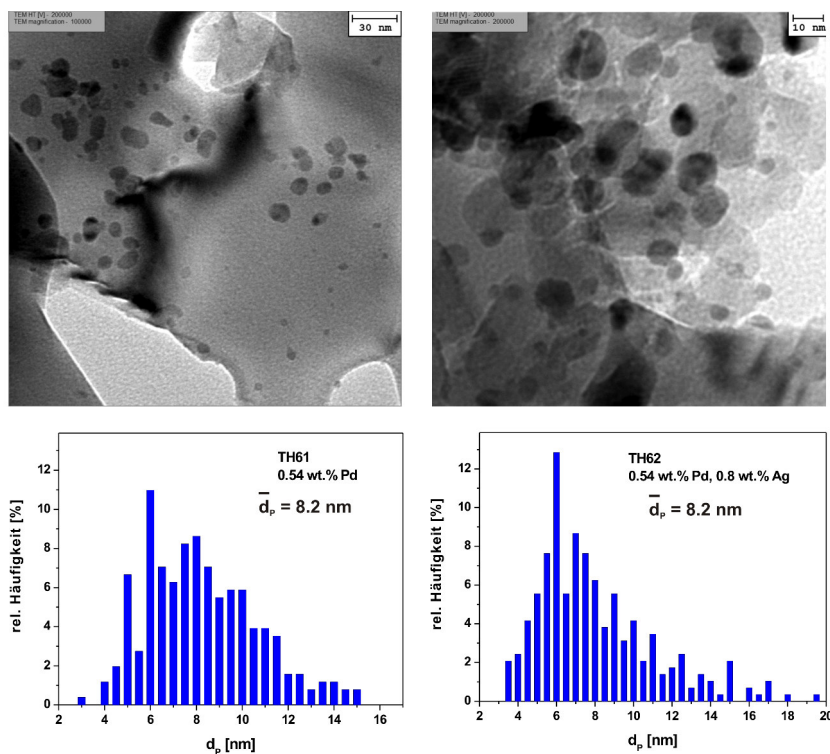


Abbildung 4.12: TEM-Aufnahmen, Partikelgrößenverteilung sowie mittlerer Partikeldurchmesser für TH61 (0.54 wt.% Pd) und TH62 (0.54 wt.% Pd, 0.8 wt.% Ag).

Während der Aktivitätsmessungen an den Pd- und Pd-Ag-Trägerkatalysatoren bei einer Reaktortemperatur von 40°C wurde der Volumenstrom des Prüfgases \dot{V}_{PG} und somit das $W/F_{C_2H_2}^0$ -Verhältnis solange variiert, bis für jeden Katalysator ein Vergleichsumsatz von 70% erreicht wurde. In Abbildung 4.13 sind die Acetylenumsätze der Pd-Katalysatoren in Abhängigkeit des $W/F_{C_2H_2}^0$ -Verhältnisses gezeigt. Wie erwartet steigt der Umsatz mit steigendem $W/F_{C_2H_2}^0$ bzw. zunehmender Verweilzeit τ an. Für den monometallischen Palladiumkatalysator wird bereits bei einem $W/F_{C_2H_2}^0$ -Verhältnis von 55 gh/mol ein Acetylenumsatz von 70% erreicht. Die Zugabe von Silber und Mangan als Zweit- und Drittmittel verringern deutlich die Aktivität des Palladiumkatalysators. Der Vergleichsumsatz wird bei diesen Systemen erst bei einer modifizierten Verweilzeit von 200 gh/mol bzw. 500 gh/mol erreicht.

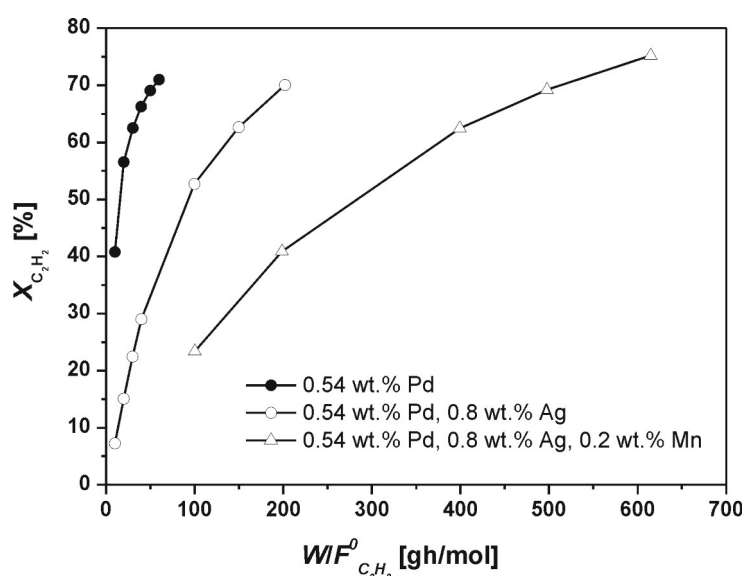


Abbildung 4.13: Acetylenumsatz in Abhängigkeit einer modifizierten Verweilzeit für Pd- und Pd-Ag-Katalysatoren bei 40°C und 10 bar im Rohrreaktor.

Die desaktivierende Wirkung von Silber als Promotormetall in der Acetylenhydrierung wurde bereits in Abschnitt 2.3.6 diskutiert. Der Aktivitätsrückgang wird mit einer partiellen Bedeckung der Pd-Partikel an der Katalysatoroberfläche mit Silberatomen begründet.^[114] Die Segregation von Silber an die Katalysatoroberfläche führt dabei zwar zu einem Energiegewinn,^[119, 120] gleichzeitig wird aber die Anzahl an Pd-Atomen für die Adsorption von Acetylen und Wasserstoff verringert. In der Literatur ist bereits bekannt, dass in Pd-Ag-Katalysatoren durch Silber die Ausbildung unselektiver Pd-Hydridphasen verringert wird.^[113] Der Silberanteil des in dieser Arbeit untersuchten Katalysators ist mit 0.8 wt.% deutlich höher als der Palladiumanteil mit 0.54 wt.%. Unter der Annahme, dass während der thermischen Vorbehandlung des Katalysators Ag-Atome in das Pd-Gitter eingebaut und dadurch die Bildung von aktiviertem bulk-Wasserstoff der β -Pd-Hydridphase unterdrückt wurde,^[82] ist eine abnehmende Aktivität der Pd-Ag- bzw. Pd-Ag-Mn-Katalysatoren im Vergleich zum monometallischen Palladiumkatalysator zu erwarten.

Einen Hinweis auf die Bildung einer unselektiven Pd-Hydridphase liefern TPR-Profile, die von den untersuchten Katalysatoren aufgenommen wurden (siehe Abbildung 4.14). Nach SCHOLTEN und KOVALINKA können β -PdH-Phasen bei Wasserstoffpartialdrücken oberhalb 0.05 bar bereits bei Raumtemperatur gebildet werden, die nach ZHANG et al. allerdings nur bis Temperaturen um 70°C stabil sind und oberhalb dieser Temperatur wieder zerfallen. Ein Vergleich der TPR-Profile des Pd/Al₂O₃-Katalysators (0.54 wt.% Pd) mit Pd-Ag/Al₂O₃ (0.54 wt.% Pd, 0.8 wt.% Ag) zeigt für den monometallischen Pd-Katalysator zunächst einen sehr intensiven Reduktionspeak, dessen Maximum bei 50°C liegt. Dieser Peak kann der Reduktion von Palladiumoxid an der Katalysatoroberfläche (Pd^sO) zugeordnet werden.^[173, 174] Bei 69°C weist das TPR-Profil des Palladiumkatalysators ein negatives TCD-Signal auf, das auf einen Zerfall einer bei niedrigeren Temperaturen gebildeten Pd-Hydridphase hindeutet.^[82] Allerdings wird dieser Peak durch den breiten Reduktionspeak von Pd^sO überlagert. Der zweite Peak bei 280°C kann der Reduktion von Bulk-PdO_x zugeordnet werden.

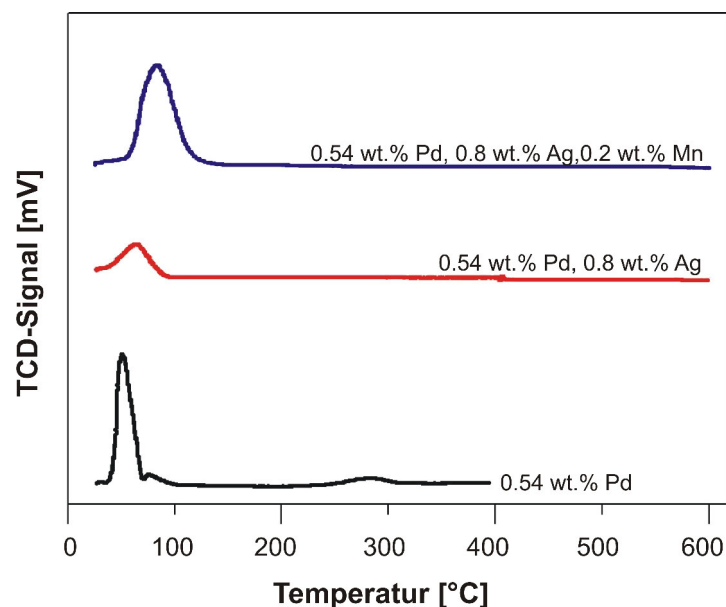


Abbildung 4.14: TPR-Profile von Pd/Al₂O₃, Pd-Ag/Al₂O₃ und Pd-Ag-Mn/Al₂O₃. Die Katalysatoren wurden vor der TPR-Messung bei 500°C calciniert.

Im Gegensatz zum monometallischen Pd-Katalysator weisen der Pd-Ag- und der Pd-Ag-Mn-Katalysator nur einen breiten Reduktionspeak bei 64°C bzw. 83°C auf. Die Reduktion von Ag₂O und Ag₂O erfolgt nach ZHANG et al. bei 70°C bzw. 130°C und wird in dieser Arbeit nicht beobachtet. Allerdings kann im Falle von Pd-Ag-Mn/Al₂O₃ eine Überlagerung der Reduktion von Pd^sO und Ag₂O nicht vollständig ausgeschlossen werden, ist aber durch die Abwesenheit weiterer Reduktionspeaks bei höheren Temperaturen unwahrscheinlich und könnte somit ein Hinweis auf eine Legierungsbildung von Palladium und Silber sein. Eine Reduktion von Mn-Oxid konnte in dieser Arbeit nicht beobachtet werden, da diese erst oberhalb 800°C erfolgt.^[171] Der starke Ak-

tivitätsverlust des Pd-Ag-Mn/Al₂O₃-Katalysators im Vergleich zu Pd-Ag/Al₂O₃ kann somit durch eine zusätzliche Bedeckung von Pd-Oberflächenatomen durch Manganoxid erklärt werden.

Die hohe Aktivität des monometallischen Palladiumkatalysators 0.54 wt.% Pd/Al₂O₃ führt erwartungsgemäß zu einer niedrigen Ethylenselektivität im untersuchten Umsatzbereich bis 70% (siehe Abbildung 4.15). Die Ethylenselektivität steigt von 36% bei einem Umsatz von 40% auf 46% bei einem Referenzumsatz von 70% an. Sowohl der bimetallische Pd-Ag-Katalysator als auch der zusätzlich mit 0.2 wt.% Mn promotierte Pd-Ag-Mn-Katalysator besitzen in einem Umsatzbereich zwischen 10% und 75% eine konstante Ethylenselektivität von 76% bzw. 79% und sind damit deutlich selektiver als der monometallische Palladiumkatalysator. Die durch H₂-Chemisorption bestimmte Pd-Dispersität von Pd/Al₂O₃ beträgt nur 20%. Damit ist anzunehmen, dass Acetylen an Pd-Ensembles vermehrt über unselektive Zwischenstufen zu Ethan und C₄-Kohlenwasserstoffen umgesetzt wird und somit die niedrige Gesamtselektivität im Vergleich zu Pd-Ag und Pd-Ag-Mn erklärt werden kann.

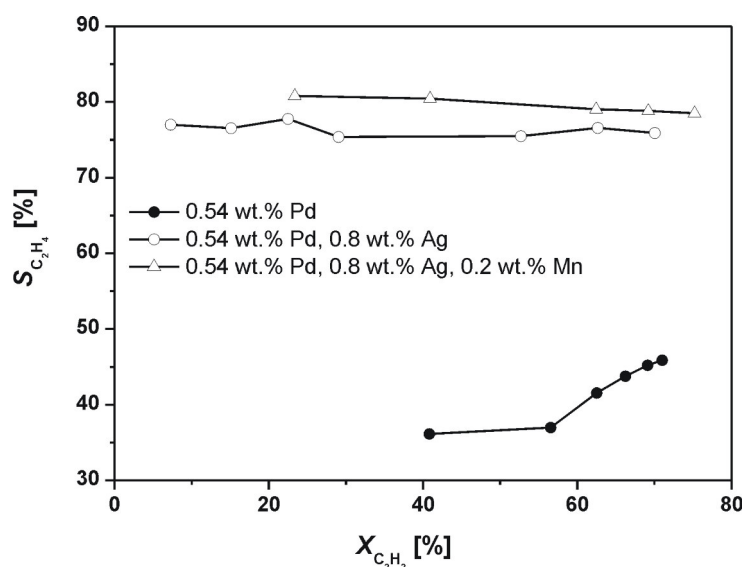


Abbildung 4.15: Ethylenselektivität-Umsatz-Diagramm für Pd- und Pd-Ag Katalysatoren bei 40°C und 10 bar im Rohrreaktor.

Die niedrige Anfangsselektivität von Pd/Al₂O₃ ($S_{C_2H_4} = 36\%$) bei $W/F_{C_2H_2}^0 = 10$ gh/mol könnte darauf zurückgeführt werden, dass sich an der Oberfläche des in situ mit Wasserstoff reduzierten Katalysators zunächst noch chemisorbierte Wasserstoffatome befinden, die zu Beginn der Reaktion ebenfalls an der Acetylenhydrierung beteiligt sind und somit ein stöchiometrisches H₂/C₂H₂-Verhältnis deutlich überschritten wurde. Dagegen spricht aber der Selektivitätsverlauf der Einzelmessungen bei dieser Verweilzeit. Die Selektivität zu Ethylen nimmt in den ersten 6 Messungen (Reaktionszeit 0 - 75 min) von 58% auf 28% ab. Würde zu Beginn der Reaktion ein Wasserstoffüberangebot vorliegen, müsste allerdings im zeitlichen Verlauf ein umgekehr-

ter Trend zu beobachten sein. Eine Desaktivierung kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da gleichzeitig der Acetylenumsatz von 26% auf 42% ansteigt. Bei hohen Volumenströmen und einer niedrigen Verweilzeit kann angenommen werden, dass die Reaktion kinetisch kontrolliert wird. Anhand der beobachteten Umsatz- und Selektivitätsverläufe der Einzelmessungen des ersten Messpunktes ist es möglich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Ethanbildung $r_{\text{C}_2\text{H}_6}$ größer ist, als die Geschwindigkeit der Ethylendesorption $r_{\text{des,C}_2\text{H}_4}$. Dadurch wird Ethylen über die Folgereaktion schneller zu Ethan umgesetzt, als dass es von der Katalysatoroberfläche desorbiert.

Die zunehmende Ethylenselektivität mit steigendem Acetylenumsatz über den gesamten Verweilzeitbereich kann nach BORODZINSKI et al.^[77, 78] und DEN HARTOG et al.^[107] auf die Bildung von C_xH_y -Polymeren zurückgeführt werden, durch die Hydrierzentren, an denen Acetylen selektiv zu Ethylen umgesetzt wird, erst entstehen. Diese Theorie passt aber in diesem Fall nicht zu den beobachteten Einzelmessungen bei der jeweiligen modifizierten Verweilzeit. Hier ist im zeitlichen Verlauf eine Abnahme im Acetylenumsatz und der Ethylenselektivität zu beobachten, was eher für eine Desaktivierung des Katalysators durch Kohlenstoffablagerungen spricht, die einerseits Aktivzentren blockieren und andererseits unselektive Reaktionspfade über Spillover-Mechanismen katalysieren.

In Abbildung 4.16 sind die Ethan- und C_4 -Selektivitäts-Umsatz-Verläufe der Pd- und Pd-Ag-Katalysatoren dargestellt. Der unpromotierte Pd-Katalysator zeigt die höchsten Ethan- und C_4 -Selektivitäten. Die Zugabe von Silber bzw. Silber und Mangan zu Palladium führt zu einer signifikanten Abnahme der Ethanbildung, wobei für den Pd-Ag-Mn-Katalysator eine etwas niedrigere Ethan- und C_4 -Selektivität im Vergleich zu Pd-Ag/ Al_2O_3 beobachtet werden kann.

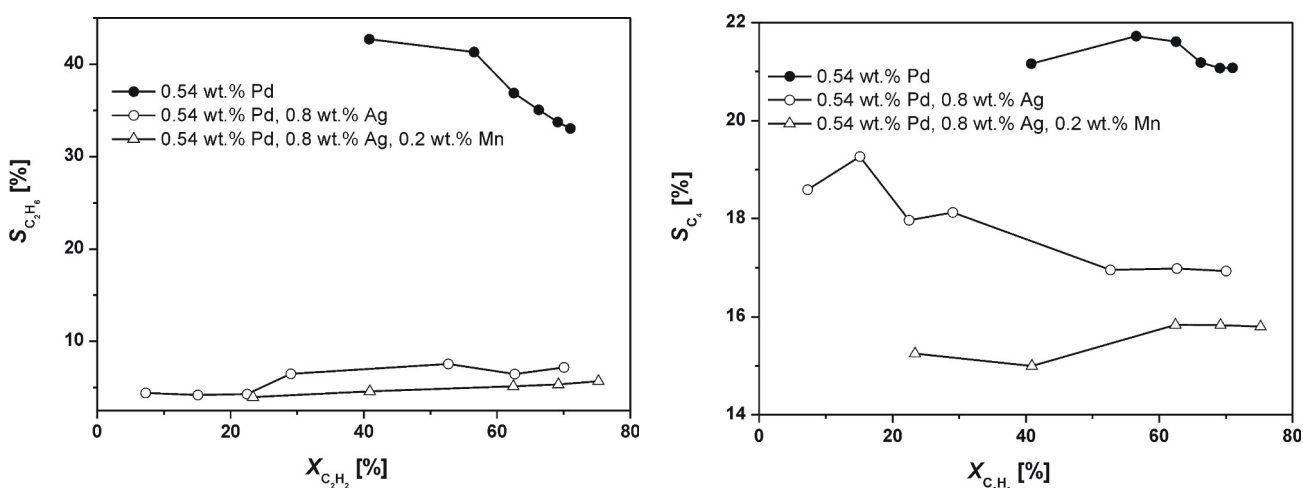


Abbildung 4.16: Selektivität-Umsatz-Diagramm für Pd- und Pd-Ag Katalysatoren bei 40°C und 10 bar im Rohrreaktor: Ethanselektivität (links), C_4 -Selektivität (rechts).

Für Pd/ Al_2O_3 ist mit steigendem Umsatz eine Abnahme in der Ethanselektivität zu beobachten,

was für eine einfache Folgereaktion Acetylen \rightarrow Ethylen \rightarrow Ethan nicht zu erwarten ist. Dies ließe sich allerdings mit einer Änderung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt erklären. Im Allgemeinen können Stofftransportlimitierungen entweder experimentell bestimmt oder über Kriteriengleichungen für die Filmdiffusion (Mears-Kriterium) und die Porendiffusion (Weisz-Prater-Kriterium) abgeschätzt werden.^[177] Dazu müssen allerdings kinetische Parameter wie die Reaktionsordnung n , effektive Reaktionsgeschwindigkeiten r_{eff} und Diffusionskoeffizienten D_{eff} bekannt sein, die im Rahmen dieser Arbeit nicht bestimmt wurden.

$$\text{Mears-Kriterium} \quad \frac{r_p \cdot \rho \cdot n}{k_g \cdot c_g} \cdot r_{\text{eff}} < 0.15 \quad (31)$$

$$\text{Weisz-Prater-Kriterium} \quad \frac{L_c^2}{D_{\text{eff}} \cdot c_s} \cdot r_{\text{eff}} < 0.15 \quad (32)$$

Mit r_p = Partikelradius, ρ = Schüttdichte des Katalysatorbetts, k_g = Stofftransportkoeffizient in der Gasphase, c_g = Bulkkonzentration in der Gasphase und L_c^2 = charakteristische Länge (für sphärische Katalysatorpartikel ist $L_c^2 = r_p^2/3$). Entsprechend des Zweifilmmodells für ein Gas/Feststoff-System nimmt mit abnehmendem Volumenstrom des Prüfgases \dot{V}_{PG} die Dicke δ der laminaren Grenzschicht um den Katalysatorpellet bzw. das Splitkörnchen zu. Dadurch wird der Diffusionskoeffizient erhöht und der Stoffdurchgang behindert. Dies kann dazu führen, dass die Folgehydrierung von Ethylen zu Ethan gegenüber der Desorption gehemmt wird, da Wasserstoff langsamer nachgeliefert wird. Ob allerdings unter den in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen Versuchsbedingungen tatsächlich eine Stofftransportlimitierung vorliegt kann nicht über das Zweifilmmodell abgeleitet werden.

Für eine bessere Vergleichbarkeit der drei Katalysatorsysteme sind in der folgenden Abbildung 4.17 die Produktselektivitäten bei dem vom Industriepartner vorgegebenen Referenzumsatz von 70% dargestellt. Ebenfalls abgebildet sind die Selektivitäten des aus der Patentliteratur nachpräparierten Pd-La/SiO₂ Referenzkatalysators.

In der Abbildung werden besonders die Selektivitätsunterschiede der promotierten Katalysatoren zum monometallischen Pd/Al₂O₃-Katalysator sichtbar. Im Vergleich zum patentierten Pd-La/SiO₂ zeigt vor allem der in dieser Arbeit neu entwickelte Pd-Ag-Mn/Al₂O₃-Katalysator eine deutlich höhere Ethylenselektivität sowie niedrigere Ethan- und C₄-Selektivitäten. In Tabelle 4.14 sind die einzelnen Selektivitäten zu den unterschiedlichen C₄-Kohlenwasserstoffen aufgelistet. Besonders der Pd-La/SiO₂-Katalysator besitzt im Vergleich zu den anderen Katalysatoren eine hohe Selektivität zu 1,3-Butadien, das in der Literatur als Vorläuferverbindung für die Grünölbildung diskutiert wird.^[54, 79]

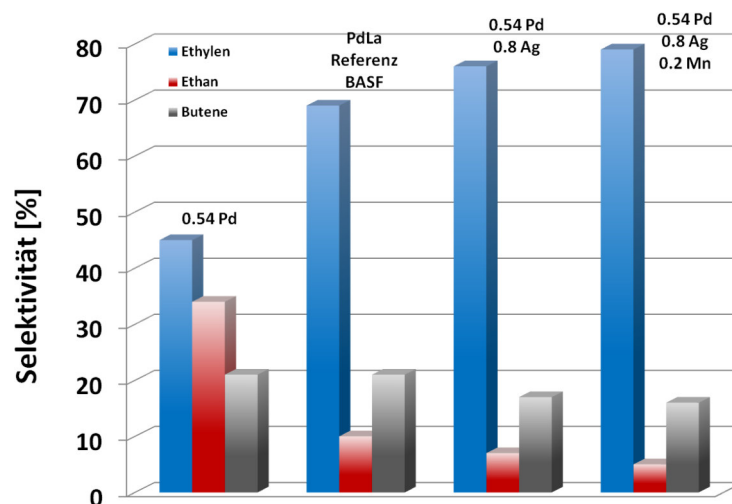


Abbildung 4.17: Vergleich der Produktselektivitäten der Pd-Ag Katalysatoren bei einem Acetylenumsatz $X = 70\%$ bei 40°C und 10 bar im Rohrreaktor.

Tabelle 4.14: C_4 -Selektivitäten der im Scale-Up untersuchten Palladiumkatalysatoren bei $X_{\text{C}_2\text{H}_2} = 70\%$.

	Pd/ Al_2O_3	Pd-Ag/ Al_2O_3	Pd-Ag-Mn/ Al_2O_3	Pd-La/ SiO_2
$\sum S_{\text{C}_4}$ [%]	21.1	17.0	15.9	20.9
$S_{\text{trans-2-Buten}}$ [%]	3.4	3.1	2.6	2.1
$S_{\text{1-Buten}}$ [%]	9.6	8.4	6.4	7.4
$S_{\text{cis-2-Buten}}$ [%]	2.4	1.3	1.2	1.8
$S_{\text{1,3-Butadien}}$ [%]	5.7	4.2	5.7	9.6

Inwiefern sich die Selektivitätsunterschiede der promotierten Palladiumkatalysatoren auf geometrische Effekte zurückführen lassen, kann mittels DRIFT-Spektroskopie geklärt werden. Als Sondenmolekül wurde CO gewählt, da dieses analog zu Acetylen ebenfalls über mehrere Zentren an Pd-Atome adsorbieren kann. Die Anwesenheit von isolierten Pd-Zentren bzw. Pd-Ensembles kann aus den entsprechenden Schwingungsbanden des CO-Moleküls an der Katalysatoroberfläche abgeleitet werden (Abbildung 4.18).

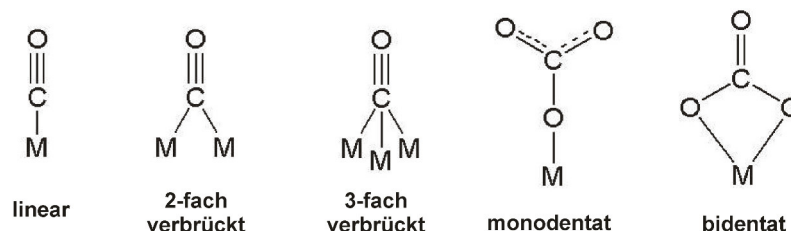


Abbildung 4.18: Verschiedene Adsorptionsspezies von CO an Pd-Metallzentren.

Die einzelnen Schwingungsbanden des CO-Moleküls werden im Folgenden am Adsorptionsspektrum für CO an Pd/ Al_2O_3 näher erläutert (Abbildung 4.19).

In Abbildung 4.19 ist der Wellenzahlenbereich zwischen 1200 cm^{-1} bis 2400 cm^{-1} dargestellt. Im Bereich oberhalb 2400 cm^{-1} sind hauptsächlich OH-Schwingungsbanden des Aluminiumoxidträgers zu finden.^[178] Die Schwingungsbanden von CO an isolierten Pd-Atomen sowie zweifach- bzw. dreifach verbrückten CO-Molekülen sind zwischen 1800 cm^{-1} und 2100 cm^{-1} zu finden. Die beiden Peaks bei 1928 cm^{-1} und 1985 cm^{-1} können zweifach verbrückten $\mu_2\text{CO}$ -Molekülen an Pd(111)- bzw. Pd(100)-Flächen zugeordnet werden.^[179–181] Die Zuordnung der Schwingungsbande bei 1928 cm^{-1} zur $\mu_2\text{CO}$ Schwingung ist nicht eindeutig. RUPPRECHTER et al.^[182] beobachteten während der CO-Adsorption an Pd(111)-Flächen die Bildung von $\mu_3\text{CO}$ an fcc und hcp Zwischengitterplätzen mit einem Peakmaximum bei 1925 cm^{-1} . Generell werden $\mu_3\text{CO}$ Schwingungsbanden aber zwischen 1800 cm^{-1} und 1900 cm^{-1} erwartet.^[179] Im Bereich zwischen 2000 cm^{-1} und 2100 cm^{-1} befinden sich die Streckschwingungen νCO für lineares, an isolierten Pd-Atomen adsorbiertes CO. In diesem Schwingungsbereich können im Wesentlichen drei Peaks ausgemacht werden. Der Hauptpeak bei 2089 cm^{-1} deutet auf die Anwesenheit isolierter Pd^0 -Zentren hin.^[183] Für Pd/ Al_2O_3 besitzt dieser Peak eine breite Schulter bei 2058 cm^{-1} . Nach LEAR et al. kann diese Bande linear adsorbierten CO-Molekülen auf (100)/(111)- und (111)/(111)-Ecken zugeordnet werden.^[180] Eine Adsorption von CO an Pd^+ kann durch die schwache Schwingungsbande bei 2120 cm^{-1} nachgewiesen werden.^[184] Im zeitlichen Verlauf der Adsorption ist eine leichte Blauverschiebung der $\mu_2\text{CO}$ Schwingungsbanden zu höheren Wellenzahlen zu erkennen.

Verschiedene Autoren^[182, 185, 186] konnten in Abhängigkeit des CO-Bedeckungsgrades θ_{CO} eine Verschiebung der Schwingungsbanden beobachten, was PALAZOV et al. über eine verringerte π -Rückbindung Metall-CO- π^* erklären. Mit steigendem Bedeckungsgrad wechselwirkt eine größere Anzahl an CO-Molekülen mit den d-Orbitalen des Palladiums, wodurch die Rückbindung Metall-CO geschwächt und die C-O Bindung gestärkt wird.^[186]

Im niedrigen Wellenzahlenbereich zwischen 1400 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} sind Obertonschwingungsbanden ν_3'' für unterschiedliche CO_2 -Spezies zu erkennen, die durch Oxidation von CO an PdO entstanden sein können.^[183] Durch die Adsorption an PdO-Cluster werden monodentates und bidentates CO_3 gebildet. Die asymmetrische Streckschwingung $\nu_{\text{as}}\text{CO}_2$ bei 1539 cm^{-1} sowie die Streckschwingung $\nu\text{C=O}$ bei 1644 cm^{-1} liefern einen Hinweis darauf, dass die Pd-Oberfläche des Katalysators nicht vollständig reduziert vorlag. Entsprechend der TPR-Profilen für Pd/ AlO_3 erfolgt eine vollständige Reduktion des Katalysators erst bei Temperaturen $>280^\circ\text{C}$.^[178] Allerdings ist zu erkennen, dass mit der Zeit die Intensität der Carbonschwingungen abnimmt. Dies kann ein Hinweis darauf sein, dass der Katalysator zu Beginn der Adsorptionsmessungen weiterhin durch CO reduziert wurde. Gleichzeitig entwickelt sich bei 2354 cm^{-1} ein schwacher Peak, der der asymmetrischen Streckschwingung von molekular adsorbiertem CO_2 zugeordnet werden kann.^[183] Die Schwingungsbande bei 1385 cm^{-1} kann nicht

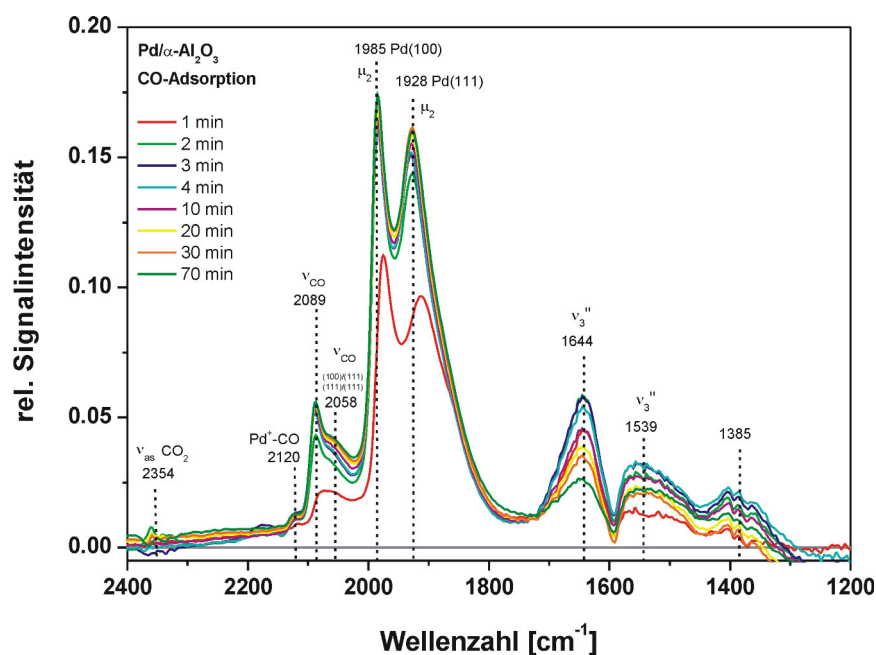


Abbildung 4.19: DRIFTS-Spektrum der CO-Adsorption an TH61 bei 45°C.

eindeutig zugeordnet werden, könnte aber ebenfalls eine Obertonschwingung ν_3' für mono- und bidentates CO_3 sein.^[187]

Die Intensitätsverhältnisse der CO-Adsorptionspeaks für $\mu_2\text{CO}$ und νCO weisen deutlich darauf hin, dass im monometallischen Pd/ Al_2O_3 -Katalysator der Anteil von Pd-Ensembles überwiegt. Das relativ breite Tailing der μ_2 -Peaks ist ein Hinweis, dass ebenfalls dreifach verbrückte CO-Spezies gebildet werden. Durch den niedrigen Anteil an linear adsorbierten CO-Molekülen kann die niedrige Ethylenselektivität des Katalysators erklärt werden.

Im Gegensatz zu Pd/ Al_2O_3 besitzt Pd-Ag/ Al_2O_3 zwei scharf voneinander getrennte Peaks bei 1973 cm^{-1} für $\mu_2\text{CO}$ an Pd(100)-Flächen sowie bei 2053 cm^{-1} für νCO an (100)/(111)- und (111)/(111)-Ecken und Kanten (Abbildung 4.20). Der dritte Peak bei 2157 cm^{-1} kann linear an Pd^{2+} -Zentren adsorbiertem CO zugeordnet werden.^[183, 185] Analog zu Pd/ Al_2O_3 werden im Adsorptionsspektrum ebenfalls ν_3'' -Schwingungsbanden für monodentates (1538 cm^{-1}) und bidentates CO_3 (1642 cm^{-1}) beobachtet. Im Gegensatz zum monometallischen Palladiumkatalysator besitzt der Peak für linear adsorbiertes CO für Pd-Ag/ Al_2O_3 eine höhere Intensität als der für μ_2 -verbrücktes CO. Dies liefert einen deutlichen Hinweis auf die verbesserte Ethylenselektivität des Pd-Ag-Katalysators, die über den höheren Anteil an isoliert vorliegenden Pd-Zentren erklärt werden kann.

Im Adsorptionsspektrum für Pd-Ag-Mn/ Al_2O_3 (Abbildung 4.21) ist analog zu Pd-Ag/ Al_2O_3 ebenfalls ein scharfer Peak bei 2050 cm^{-1} für linear adsorbiertes CO an (100)/(111)- und

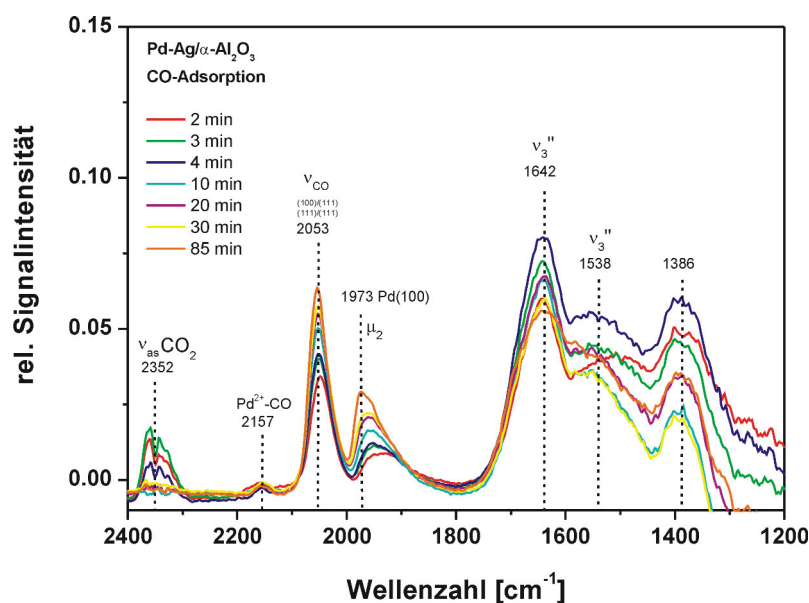


Abbildung 4.20: DRIFT Spektrum der CO-Adsorption an TH62 bei 45°C.

(111)/(111)-Ecken und Kanten zu erkennen. Bei 1975 cm^{-1} und 1916 cm^{-1} tauchen Peaks für μ_2 -verbrücktes CO an Pd(100)- respektive Pd(111)-Flächen auf. Zwischen 2100 cm^{-1} und 2200 cm^{-1} kann in den ersten Minuten die Bildung von zwei Peaks beobachtet werden, die durch die Adsorption von CO an Pd^{2+} und Pd^+ erklärt werden können. Allerdings sind beide Peaks bereits nach kurzer Zeit wieder verschwunden. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die noch nicht vollständig reduzierte Pd-Oberfläche des Katalysators zu Beginn der Adsorption durch CO reduziert wird.

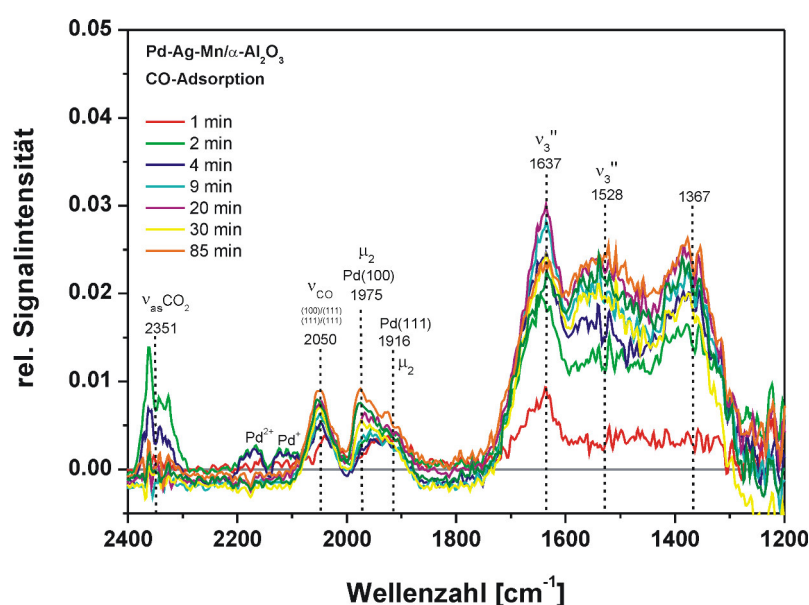


Abbildung 4.21: DRIFTS-Spektrum der CO-Adsorption an TH63 bei 45°C.

Durch einen Vergleich der Bandenintensitäten für verbrücktes und lineares CO nach 30 Minuten Adsorptionszeit des Pd-Ag und des Pd-Ag-Mn Systems mit dem Pd/Al₂O₃-Katalysator werden deutliche Unterschiede sichtbar (siehe Abbildung 4.22). Die Intensität der Adsorptionsbanden sind für Pd-Ag/Al₂O₃ und Pd-Ag-Mn/Al₂O₃ sehr viel geringer als für Pd/Al₂O₃. Der Intensitätsrückgang korreliert damit deutlich mit der Katalysatoraktivität, die für den monometallischen Palladiumkatalysator am höchsten und für Pd-Ag-Mn/Al₂O₃ am niedrigsten ist. Im Vergleich zu den promotierten Systemen ist für Pd/Al₂O₃ ein sehr breites Tailing der μ_2 CO Adsorptionsbanden zu erkennen, was auf die Anwesenheit weiterer μ_3 CO Spezies hinweisen kann, wodurch auch die geringere Ethylenselektivität des Palladiumkatalysators erklärt wird.

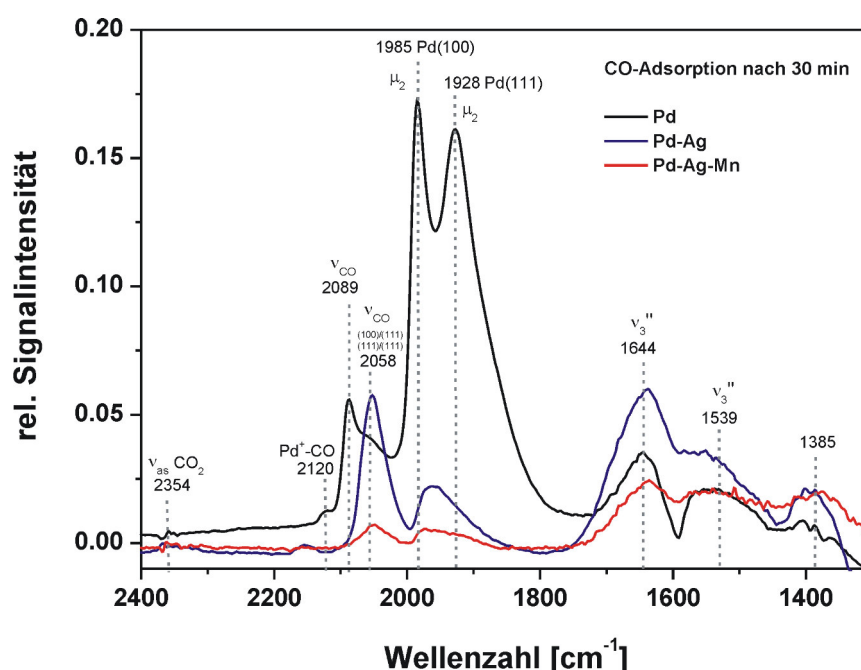


Abbildung 4.22: Vergleich der CO-Adsorptionsspektren nach 30 Minuten bei 45°C für Pd- und Pd-Ag-Katalysatoren.

In weiteren DRIFTS-Experimenten wurde unter gleichen Versuchsbedingungen Acetylen als Adsorptiv verwendet. In Abbildung 4.23 sind die Adsorptionsspektren für Pd/Al₂O₃, Pd-Ag/Al₂O₃ sowie Pd-Ag-Mn/Al₂O₃ vergleichend nach einer Adsorptionszeit von 30 Minuten dargestellt. Im unteren Wellenzahlbereich zwischen 1100 cm⁻¹ und 1650 cm⁻¹ sind hauptsächlich Schwingungsbanden der asymmetrischen Deformationsschwingung δ_{as} von CH₂ (1426 cm⁻¹) und CH₃ (1373 cm⁻¹) zu erkennen, die durch Oligomerisierungsreaktionen von Acetylen entstanden sein können.^[188] Der dafür nötige Wasserstoff, der ebenfalls an der Reaktion beteiligt ist, kann noch aus der vor der Adsorption durchgeführten in situ Reduktion stammen. Die Bildung von Kohlenwasserstoffablagerungen an Pd/Al₂O₃ wurde bereits als eine Möglichkeit diskutiert, durch die die Ethylenselektivität während der Aktivitätsmessungen mit steigendem Umsatz zunahm. Der sehr intensive Peak bei 1708 cm⁻¹ kann der C=O Streckschwingung einer Carbonylgruppe zu-

geordnet werden, dessen Bildung WOOD et al.^[188] über eine Wechselwirkung von Acetylen mit Al_2O_3 und der daraus resultierenden Entstehung von Carbonaten diskutieren. Die Peaks bei 2836 cm^{-1} , 2874 cm^{-1} , 2931 cm^{-1} und 2968 cm^{-1} sind korrespondierende Peaks zu den niederfrequenten Schwingungsbanden bei 1373 cm^{-1} und 1426 cm^{-1} und weisen auf symmetrische Streckschwingungen $\nu_s\text{CH}_2$ und $\nu_s\text{CH}_3$ sowie asymmetrische Streckschwingungen $\nu_{as}\text{CH}_2$ und $\nu_{as}\text{CH}_3$ hin.^[188] Die kleine Schulter bei 3018 cm^{-1} kann zwar prinzipiell auf eine CH Streckschwingung $=\text{C-H}$ von gebildetem Ethylen hindeuten, allerdings fehlen dazu die korrespondierenden Schwingungsbanden zwischen 1400 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1} , 1800 cm^{-1} bis 1912 cm^{-1} sowie 3050 cm^{-1} bis 3200 cm^{-1} .^[188] Ebenso fehlt die Bande der asymmetrischen Streckschwingung ν_{as} für $\equiv\text{C-H}$ bei 3150 cm^{-1} .

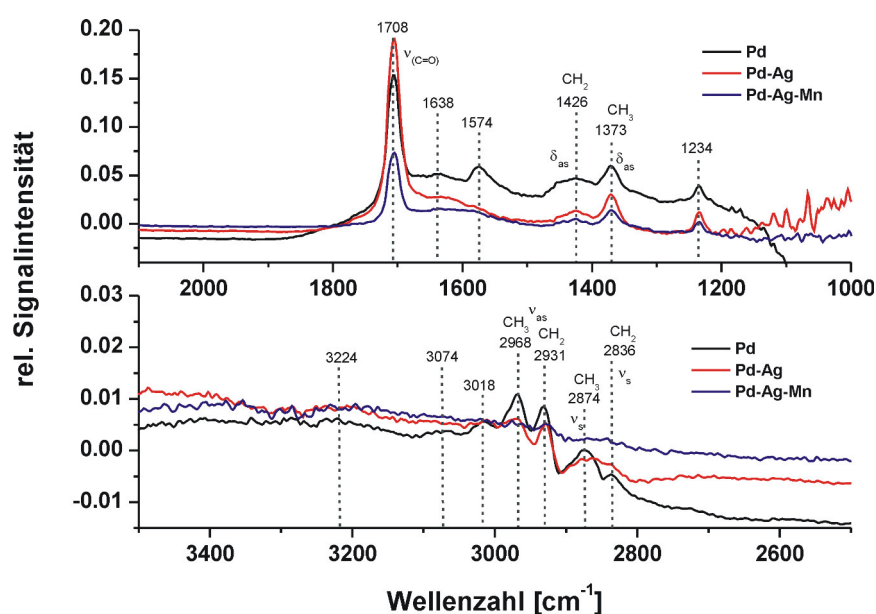


Abbildung 4.23: Vergleich der Acetylen-Adsorptionsspektren nach 30 Minuten bei 45°C für Pd- und Pd-Ag-Katalysatoren.

Ein Vergleich der Katalysatoren zeigt deutlich, dass auch hier die Peakintensität der Schwingungsbanden mit der Katalysatoraktivität korreliert. Allerdings sind anhand der Acetylenadsorptionsspektren keine aussagekräftigen Rückschlüsse der Katalysatorstruktur auf die Selektivitätsverhalten zu ziehen. Aufgrund der CO-Adsorptionsspektren ist davon auszugehen, dass durch die Zugabe von Silber und Mangan als Zweit- bzw. Drittmittel zum Einen die Pd-Atome an der Katalysatoroberfläche verdünnt und zum Anderen größere Pd-Ensembles durch Silber und Manganoxid teilweise bedeckt werden. In beiden Fällen steigt der Anteil an isoliert vorliegenden Pd-Zentren, was wiederum die Ethylenselektivität erhöht. Die abnehmende Zahl an frei zugänglichen Pd-Oberflächenatomen wiederum führt zu einem deutlichen Aktivitätsrückgang der bi- und trimetallischen Pd-Ag-Systeme.

Ein weiterer Aspekt, der im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde, ist, ob neben einem geometrischen Effekt ebenfalls ein elektronischer Ligandeneffekt die Ethylenselektivität der hier neu eingeführten Katalysatorsysteme beeinflusst. Dazu wurden an einem Mikrokalorimeter die Adsorptionswärmen von Wasserstoff für die unterschiedlichen Katalysatorsysteme untersucht. Das Differenzmikrokalorimeter nach einem Tian-Calvet-Typ funktioniert als Wärmesenke. Während der dissoziativen Adsorption von Wasserstoff an eine Pd-Oberfläche wird Wärme frei, die vom Kalorimeter als Adsorptionspeak aufgezeichnet wird. Die Adsorption von Wasserstoff erfolgt zunächst irreversibel bis die Katalysatoroberfläche soweit gesättigt ist, dass eine reversible Adsorption - und damit ein Desorptionspeak - sichtbar wird (siehe Abbildung 4.24).

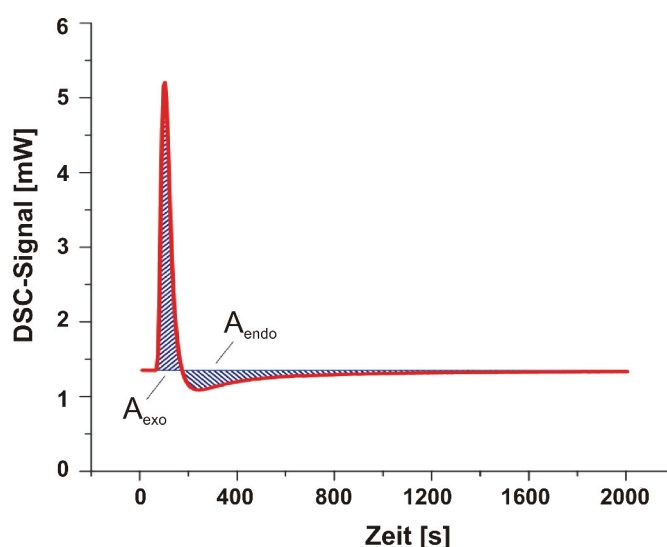


Abbildung 4.24: DSC-Signal einer Pulsadsorption von CO an Pt/C bei 200°C.^[189]

In Abbildung 4.25 ist das DSC-Signal für die dissoziative Adsorption von Wasserstoff an Pd/Al₂O₃ gezeigt. Zunächst wird Wasserstoff irreversibel an die Katalysatoroberfläche chemisorbiert. Im Massenspektrometer kann kein Wasserstoff detektiert werden. Für die ersten 5 Pulse ist eine leichte Abnahme des Wärmeflusses im DSC-Signal zu erkennen. Die abnehmende Adsorptionswärme bei einem steigenden Bedeckungsgrad θ_H zeigt, dass die Adsorptionsenergie vom Zustand benachbarter Adsorptionszentren abhängt. Ab dem 6. Puls sinkt die Adsorptionswärme deutlich ab und es wird ein leichter Desorptionspeak im DSC-Signal sichtbar. Gleichzeitig kann im Massenspektrometer ein Wasserstoffsignal beobachtet werden. Bei vollständiger, reversibler Chemisorption von Wasserstoff sind sowohl im Wärmefluss als auch im Massenspektrometer keine Änderungen der Signalintensitäten mehr sichtbar und der Katalysator befindet sich im stationären Zustand. Für die Bestimmung der integralen molaren Adsorptionswärme für Wasserstoff an Palladium werden nur diejenigen Peaks in Betracht gezogen, die keine Desorption aufweisen. Dadurch wird eine Verfälschung der molaren Adsorptionswärmen durch die Desorption ausgeschlossen.

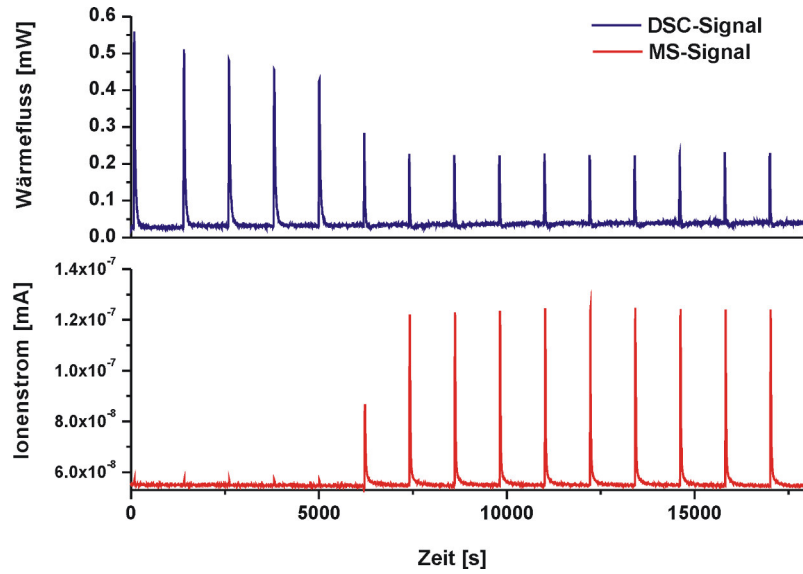


Abbildung 4.25: DSC- und MS-Spektren der H-Adsorption an Pd/Al₂O₃ (0.54 wt.% Pd) bei 70°C und Normaldruck.

Um die Reproduzierbarkeit des Mikrokalorimeters zu untersuchen, wurde die molare Adsorptionswärme von Wasserstoff an Pd/Al₂O₃ (0.54 wt.% Pd) in drei nachfolgenden Experimenten bestimmt. Die Standardabweichung der integralen molaren Adsorptionswärme aus diesen drei Messungen beträgt 2.6 kJ/mol. Die resultierenden Spektren der Wasserstoffpulsadsorption an Pd-Ag/Al₂O₃ und Pd-Ag-Mn/Al₂O₃ sind im Anhang B.4 in den Abbildungen B.4 und B.5 aufgeführt. Die Pulsadsorption von Wasserstoff an Pd-Ag/Al₂O₃ zeigt deutlich, dass bereits beim zweiten Peak ein Durchbruch von Wasserstoff im MS beobachtet werden kann. Die geringe Wasserstoffaufnahme kann durch die sehr geringe Wechselwirkung von Silber mit Wasserstoff erklärt werden^[4] und liefert neben den DRIFTS-Messungen eine Bestätigung, dass Ag-Atome an die Katalysatoroberfläche wandern und dort die Pd-Oberfläche verdünnen bzw. bedecken. Für den trimetallischen Pd-Ag-Mn/Al₂O₃-Katalysator tritt erst ab dem fünften Peak eine Wasserstoffdesorption auf. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass Wasserstoffatome ebenfalls an Manganoxid adsorbieren und somit die Wasserstoffaufnahme im Vergleich zu Pd-Ag/Al₂O₃ erhöhen.

In Tabelle 4.15 sind die differentiellen molaren Adsorptionswärmen des ersten Wasserstoffpulses und die jeweilige H-Bedeckung sowie die integralen molaren Adsorptionswärmen und daraus resultierenden Bindungsenergien Metall-H für Pd/Al₂O₃ sowie die Pd-Ag-Systeme aufgelistet. Die differentiellen molaren Adsorptionswärmen des i-ten Pulses werden über

$$Q_{i,\text{ads,diff}} = - \frac{q_i \cdot m_{\text{Kat}}}{n_{i,\text{H,ads}}} \quad (33)$$

berechnet, wobei q_i die im Puls i frei werdende Wärmemenge, m_{Kat} die Katalysatormasse und $n_{\text{H,ads}}$ die Stoffmenge chemisorbierter H-Atome ist. Die integrale molare Adsorptionswärme ist der Mittelwert der differentiellen molaren Adsorptionswärmen der Pulse ohne Desorptionsast:

$$Q_{\text{ads,int}} = - \frac{\sum_{i=1}^j q_i \cdot m_{\text{Kat}}}{\sum_{i=1}^j n_{i,\text{H,ads}}} \quad (34)$$

Der obere Summenindex j steht dabei für den letzten Wasserstoffpuls ohne Desorptionspeak. Die Bindungsenergie $E_{\text{M-H}}$ der Metall-Wasserstoff-Bindung ist die Summe der Dissoziationsenergie E_{Diss} der Wasserstoff-Wasserstoff-Bindung und der integralen molaren Adsorptionswärme.

$$E_{\text{M-H}} = \frac{E_{\text{Diss}}}{2} + Q_{\text{ads,int}} \quad (35)$$

Tabelle 4.15: Differentielle und integrale Adsorptionswärmen der dissoziativen Chemisorption von Wasserstoff an Pd/Al₂O₃, Pd-Ag/Al₂O₃ sowie Pd-Ag-Mn/Al₂O₃ bei 70°C und Normaldruck und die jeweils berechneten Metall-Wasserstoff-Bindungsenergien.

Katalysator	$Q_{\text{ads,diff}}$ [kJ/mol(H)]	H-Bedeckung [μmol/g]	$Q_{\text{ads,int}}$ [kJ/mol(H)]	$E_{\text{M-H}}$ [kJ/mol(H)]
Pd/Al ₂ O ₃	92.1	3.0	80.9	258.5
Pd-Ag/Al ₂ O ₃	92.2	3.0	92.2	264.1
Pd-Ag-Mn/Al ₂ O ₃	94.2	3.0	80.9	258.4

Die differentielle molare Adsorptionswärme der dissoziativen Chemisorption von Wasserstoff an Pd/Al₂O₃ beträgt für den 1. Puls 92.1 kJ/mol(H) und nimmt mit steigender Bedeckung der Pd-Oberfläche mit H-Atomen auf 53.4 kJ/mol(H) für den 5. Puls ab. Der Wert der anfänglichen differentiellen molaren Adsorptionswärme ist mit Literaturwerten von 104 kJ/mol(H) vergleichbar, die für Pd/SiO₂ gefunden wurden.^[190] Werte für die Metall-H-Bindung werden in der gleichen Literaturstelle mit 266 kJ/mol(H) angegeben.

KIRALY et al.^[191] fanden für Pd-Graphit Adsorptionswärmen zwischen 77 kJ/mol und 120 kJ/mol, die ebenfalls in der selben Größenordnung liegen. Die höhere Bindungsenergie Pd-H für Pd-Ag/Al₂O₃ von 264.1 kJ/mol korreliert mit der verminderten Aktivität des bimetalischen Katalysators im Vergleich zu Pd/Al₂O₃. Die Standardabweichung der Bindungsenergie $E_{\text{M-H}}$ aus den drei Palladium-Referenzmessungen beträgt 1.3 kJ/mol und ist damit geringer, als der Unterschied zwischen Pd/Al₂O₃ und Pd-Ag/Al₂O₃, was auf einen leichten elektronischen

Einfluss von Silber auf Palladium hindeuten kann. Im Rahmen eines 95%igen Konfidenzintervalls unterscheiden sich die Bindungsenergien signifikant, wenn diese größer oder kleiner sind als der Mittelwert der Pd-Messungen $\pm 2\sigma$. Dies ist für Pd-Ag/Al₂O₃ gegeben, so dass hier ein leichter elektronischer Einfluss zu erkennen ist. Für Pd-Ag-Mn/Al₂O₃ konnte allerdings kein Anstieg der Pd-H-Bindungsstärke nachgewiesen werden, der den zusätzlichen Aktivitätsverlust erklären kann. Tabelle 4.15 ist ebenfalls zu entnehmen, dass die Zugabe von Silber und Mangan als Promotoren keinen großen Einfluss auf die molare Adsorptionswärme von Wasserstoff an Pd hat. Die Selektivitätssteigerung bezüglich Ethylen wird somit im Wesentlichen durch geometrische Effekte bewirkt.

4.2.3.3 Pd- und Pd-Pt-Katalysatoren

Bei dem zweiten im Rahmen dieser Arbeit untersuchten neuartigen Katalysatorsystem handelt es sich um Pd-Pt-Bi/Al₂O₃ (0.8 wt.% Pd, 0.8 wt.% Pt, 0.2 wt.% Bi sowie 0.54 wt.% Pd, 0.2 wt.% Pt, 0.2 wt.% Bi). Um die Katalysatoraktivität und Selektivität dieses Systems besser beurteilen zu können, wurden die Aktivitätsmessungen analog zu Pd-Ag-Mn/Al₂O₃ ebenfalls mit monometallischen Pd- (0.54 wt.% Pd) und Pt-Katalysatoren (0.8 wt.% Pt) sowie einem bimetalischen Pd-Pt/Al₂O₃-Katalysator (0.8 wt.% Pd, 0.8 wt.% Pt) verglichen. In Abbildung 4.26 sind die Partikelgrößenverteilung sowie der mittlere Partikeldurchmesser einer Katalysatorprobe von Pd-Pt/Al₂O₃ gezeigt. Im Vergleich zur TEM-Aufnahme von Pd-Ag/Al₂O₃ (Abbildung 4.12) ist zunächst zu erkennen, dass eine deutlich höhere Anzahl an Partikeln im Pd-Pt-Katalysator vorliegt. Mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 5.9 nm sind die Partikel auch deutlich kleiner als im Pd-Ag-Katalysator. Anhand der TEM-Aufnahmen kann - wie im Falle des Pd-Ag-Systems - keine Aussage darüber getroffen werden, ob es sich hierbei um Pd, Pt oder Pd-Pt-Partikel handelt. Gleichzeitig durchgeführte EDX-Messungen sowie separat in Auftrag gegebene XRD-Messungen führten aufgrund der niedrigen Metallbeladung zu keinem Ergebnis.

Die Aktivitätsmessungen an den Pt-Katalysatoren zeigen, dass der monometallische Pt-Katalysator bei 40°C im Vergleich zum monometallischen Palladiumkatalysator sowie zu den promotierten Katalysatorsystemen nur eine sehr geringe Aktivität bei einem maximalen Umsatz von 3% besitzt (Abbildung 4.27). Auch bei höheren Temperaturen von 66°C konnte kein Umsatz oberhalb 9% erzielt werden. Der Referenzumsatz von 70% konnte für den bimetalischen Pd-Pt/Al₂O₃-Katalysator bereits bei einer Verweilzeit von 50 gh/mol erreicht werden. Damit ist Pd-Pt/Al₂O₃ etwas aktiver als Pd/Al₂O₃, was auf die höhere Palladium- und Platinbeladung von jeweils 0.8 wt.% zurückgeführt werden kann. Durch die weitere Zugabe des Drittmetalls Bismut (0.8 wt.% Pd, 0.8 wt.% Pt, 0.2 wt.% Bi) wird erst bei einem $W/F^0_{C_2H_2}$ -Verhältnis von 100 gh/mol ein Umsatz von 70% erreicht. Damit wird die Katalysatoraktivität durch Bismut zwar verringert, allerdings fällt der Aktivitätsverlust im Vergleich zum bimetal-

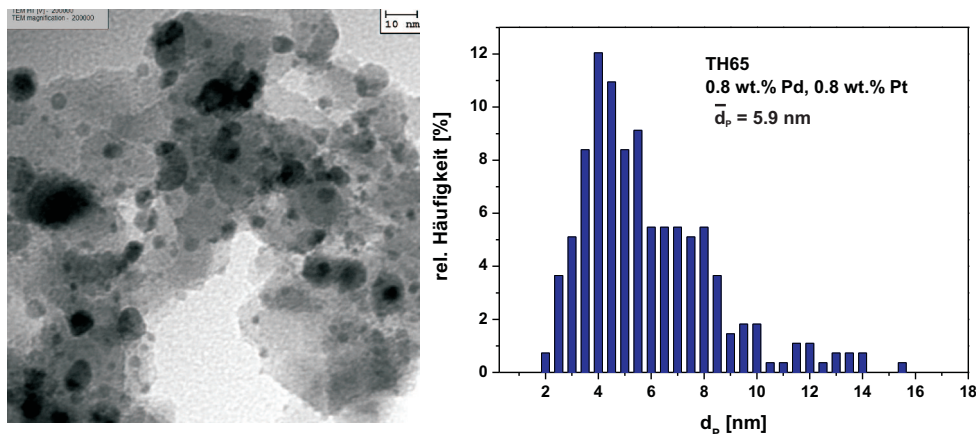


Abbildung 4.26: TEM-Aufnahmen, Partikelgrößenverteilung sowie mittlerer Partikeldurchmesser für TH65 (0.8 wt.% Pd, 0.8 wt.% Pt).

lischen Pd-Ag-Katalysator (200 gh/mol) deutlich geringer aus. Erhöhen des Bismutanteils im System Pd-Pt-Bi/ Al_2O_3 (0.54 wt.% Pd, 0.2 wt.% Pt, 0.2 wt.% Bi) senkt die Aktivität weiter ab. Der Referenzumsatz von 70% wird erst bei einer modifizierten Verweilzeit von 200 gh/mol erreicht. Damit ist die Aktivität dieses Katalysators auf den ersten Blick mit der von Pd-Ag/ Al_2O_3 (0.54 wt.% Pd, 0.8 wt.% Ag) vergleichbar, allerdings wird weniger Aktivmetall benötigt.

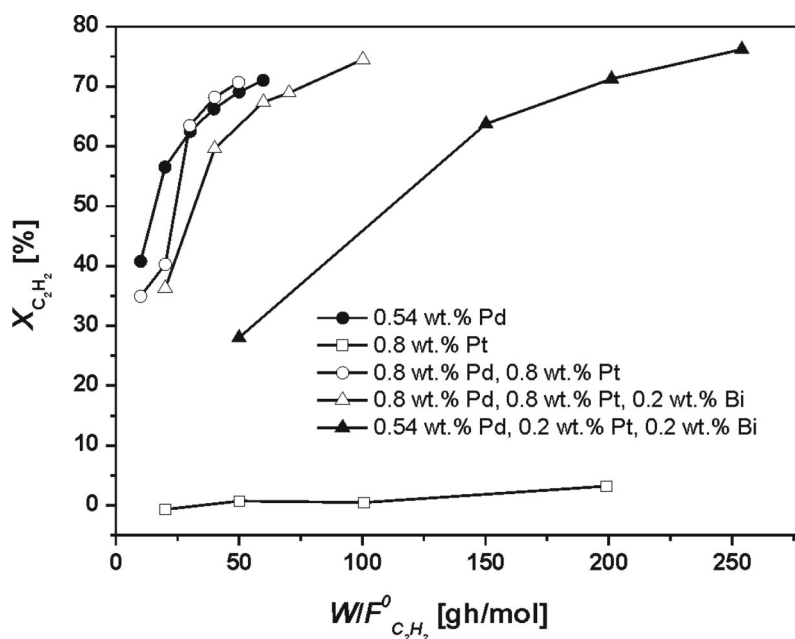


Abbildung 4.27: Acetylenumsatz in Abhängigkeit einer modifizierten Verweilzeit für Pt- und Pd-Pt Katalysatoren bei 40°C und 10 bar im Rohrreaktor.

Die geringe Aktivität des monometallischen Platinkatalysators ist überraschend, zumal Platin in der Acetylenhydrierung neben Palladium als Aktivmetall diskutiert wird.^[7, 40, 107] Aufgrund

der geringeren Partikelgröße wäre eine höhere Aktivität zu erwarten, da die für die Hydrierung zugängliche Partikeloberfläche groß ist.

Obwohl im bimetallicen Pd-Pt/ Al_2O_3 -Katalysator ein höherer Palladiumgehalt als im monometallicen Pd/ Al_2O_3 -Katalysator vorliegt, ist die Aktivität nur geringfügig höher. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass Platin einen aktivitätsmindernden Effekt auf Palladium ausübt.^[82]

Im Gegensatz zu den TPR-Profilen der Pd-Ag-Systeme weisen der Pd-Pt/ Al_2O_3 und der Pd-Pt-Bi/ Al_2O_3 -Katalysator neben einem Hauptreduktionspeak bei 52°C bzw. 56°C noch einen weiteren, breiten Reduktionspeak oberhalb 300°C auf, der auf eine Reduktion von bulk-PdO_x und/oder -PtO_x hindeuten kann (Abbildung 4.28).^[168, 173] Dadurch kann eine reine Legierungsbildung Pd-Pt ausgeschlossen werden und eine zusätzliche Bildung Pd- bzw. Pt-reicher Phasen angenommen werden. Im Falle von Pd-Pt/ Al_2O_3 ist zu erkennen, dass der Reduktionspeak bei 52°C bereits vor dem Start der Temperaturaufzeichnung ab 40°C oberhalb der Nulllinie liegt. Dies ist ein Hinweis darauf, dass zu diesem Zeitpunkt bereits eine Reduktion von Pt⁵O an der Katalysatoroberfläche eingesetzt hat.^[168] In allen TPR-Profilen der Pd-Pt-Katalysatoren ist im Gegensatz zu Pd/ Al_2O_3 kein negativer Peak im Bereich 70°C zu erkennen, so dass hier die Bildung von β -PdH-Phasen ausgeschlossen wird.

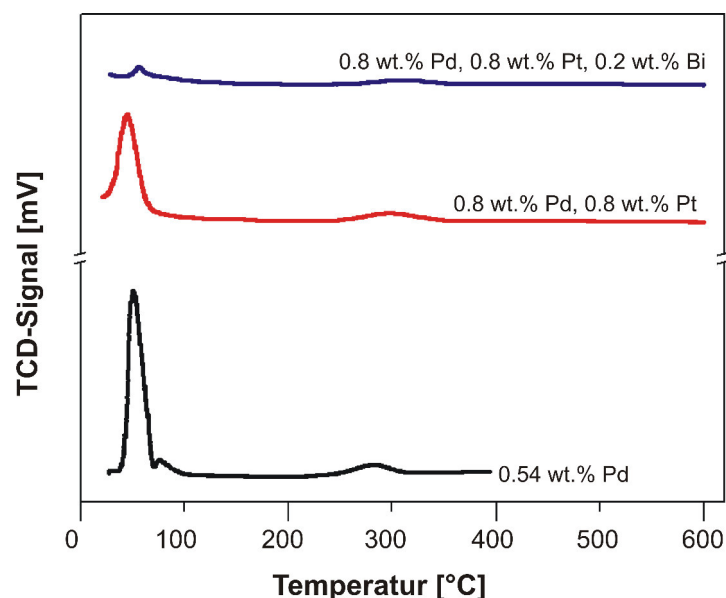


Abbildung 4.28: TPR-Profile von Pd/ Al_2O_3 , Pd-Pt/ Al_2O_3 und Pd-Pt-Bi/ Al_2O_3 . Die Katalysatoren wurden vor der TPR-Messung bei 500°C calciniert.

In Abbildung 4.29 sind die Ethylenselektivitäten der Pd-Pt-Katalysatoren in Abhängigkeit vom Acetylenumsatz aufgetragen. Der Selektivitätsverlauf von Pt/ Al_2O_3 wurde aufgrund des niedrigen Umsatzes nicht abgebildet. Der bimetalliche Pd-Pt/ Al_2O_3 -Katalysator zeigt analog zu

Pd/Al₂O₃ ebenfalls eine steigende Selektivität mit zunehmendem Umsatz, der hier ebenfalls über die Bildung selektivitätsmodifizierender Kohlenwasserstoffablagerungen erklärt werden könnte. Die generell höhere Ethylenselektivität von Pd-Pt/Al₂O₃ lässt vermuten, dass durch die Zugabe von Platin als Zweitmetall die Pd-Oberfläche verdünnt wird und isolierte Pd-Zentren vorliegen. Der Pd-Pt-Bi/Al₂O₃-Katalysator mit je 0.8 wt.% Pd und Pt besitzt wie Pd-Ag-Mn/Al₂O₃ über den gesamten Umsatzbereich eine konstante Ethylenselektivität von 57%. Die Ethylenselektivität von Pd-Pt-Bi/Al₂O₃ mit 0.54 wt.% Pd und 0.2 wt.% Pt sinkt mit steigendem Umsatz leicht von 72% auf 70%. Im Vergleich zu Pd-Ag-Mn/Al₂O₃ ($S_{C_2H_4} = 79\%$) sind beide Pd-Pt-Bi/Al₂O₃-Katalysatoren unselektiver. Die TPR-Messungen liefern keinen Anhaltspunkt, dass in den bi- und trimetallischen Katalysatorsystemen Pd-Hydridphasen gebildet wurden. Dies erklärt die höhere Selektivität dieser Katalysatoren gegenüber Pd/Al₂O₃. Der parallele Selektivitätsverlauf der beiden Pd-Pt-Bi/Al₂O₃-Katalysatoren ist möglicherweise auf einen Verdünnungseffekt von Bismut auf die Pd-Pt-Oberfläche zurückzuführen, durch den Mehrzentrenadsorptionen im Vergleich zu Pd-Pt verringert werden.

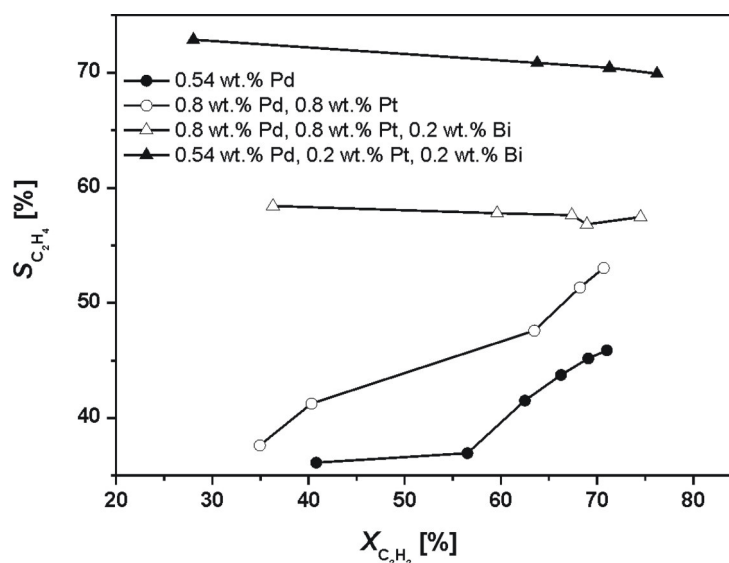


Abbildung 4.29: Ethylenselektivität-Umsatz-Diagramm für Pd- und Pd-Pt-Katalysatoren bei 40°C und 10 bar im Rohrreaktor.

Die Ethan- und C₄-Selektivitäten der Pd-Pt-Katalysatoren sind im Vergleich zu den Pd-Ag-Systemen deutlich höher. Die einzige Ausnahme bildet der Katalysator Pd-Pt-Bi/Al₂O₃ mit einer Beladung von 0.54 wt.% Pd, 0.2 wt.% Pt und 0.2 wt.% Bi (siehe Abbildung 4.30). In Pd-Pt-Katalysatoren adsorbiert Acetylen gleichzeitig an benachbarte Pd- und Pt-Zentren, so dass trotz Verdünnung der Oberfläche mit Bismut unselektive Adsorptionszwischenstufen^[65] wie Ethylen, Ethyliden und Vinyliden gebildet werden. Nach LOVVIK^[119] segregiert in Pd-Pt-Legierungen Palladium aufgrund seiner negativen Segregationsenergie an die Oberfläche, so dass der Verdünnungseffekt von Bismut auf Palladium und Platin geringer ausfällt, als der von Silber.

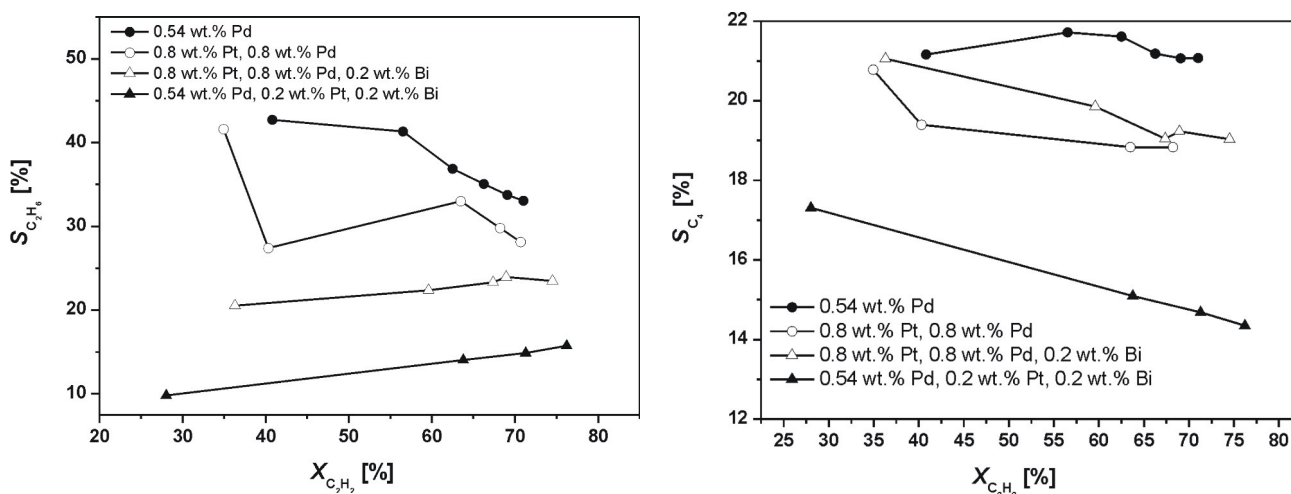


Abbildung 4.30: Selektivität-Umsatz-Diagramm für Pd- und Pd-Pt-Katalysatoren bei 40°C und 10 bar im Rohrreaktor: Ethanselektivität (links), C₄-Selektivität (rechts).

Der direkte Selektivitätsvergleich der Pd-Pt-Katalysatoren bei einem Referenzumsatz von 70% zeigt, dass der Pd-La/SiO₂-Patentkatalysator sowie der niedrig beladene Pd-Pt-Bi/Al₂O₃-Katalysator die höchsten Ethylenselektivitäten besitzen (Abbildung 4.31). Die Ethanselektivität des Patentsystems ist von allen in dieser Reihe untersuchten Katalysatoren am geringsten, die C₄-Selektivität dagegen am höchsten. Da unter industriellen Bedingungen vor allem die Grünölbildung und die damit verbundene starke Katalysatordesaktivierung problematisch ist, sind Katalysatoren mit geringeren C₄-Selektivitäten wünschenswert. Die hohen Ethanselektivitäten der Pt-haltigen Katalysatoren im Vergleich zu den Ag-haltigen Systemen könnten, wie bereits diskutiert, auf benachbarte Pd- und Pt-Adsorptionsplätze zurückgeführt werden.

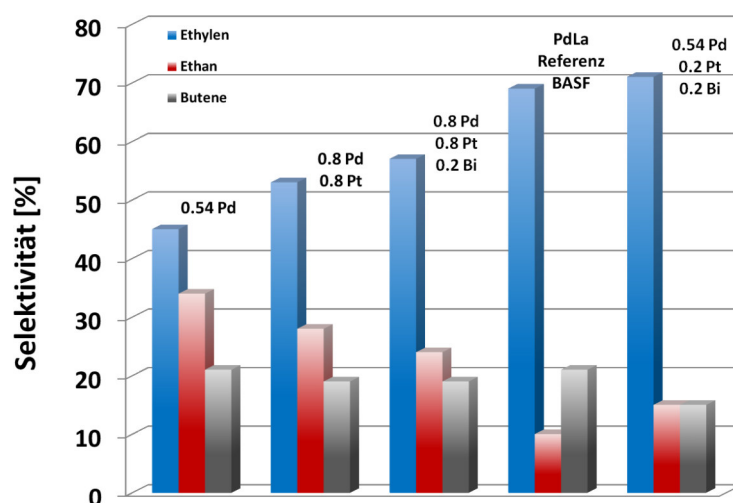


Abbildung 4.31: Vergleich der Produktselektivitäten der Pd-Pt Katalysatoren bei einem Acetylenumsatz $X = 70\%$ bei 40°C und 10 bar im Rohrreaktor.

In der folgenden Tabelle 4.16 sind die Selektivitäten zu den einzelnen C₄-Kohlenwasserstoffen der Pd-Pt-Katalysatoren im Vergleich zum Palladiumreferenz- sowie dem Patentkatalysator dargestellt. Auffällig ist, dass beide Katalysatoren mit der höchsten Ethylenselektivität die höchste 1,3-Butadienselektivität besitzen. Für den niedrig beladenen Pd-Pt-Bi/Al₂O₃-Katalysator konnte zudem keine Bildung von 1-Buten beobachtet werden. Generell scheint sich ein Trend abzuzeichnen, dass durch die Promotierung mit Silber, Platin, Mangan und Bismut hauptsächlich die Selektivität zu 1-Buten sowie 1,3-Butadien beeinflusst wird, wohingegen sich die Selektivitäten zu cis- und trans-2-Buten kaum verändern.

Tabelle 4.16: C₄-Selektivitäten der im Scale-Up untersuchten Platinkatalysatoren bei $X_{C_2H_2} = 70\%$.

	Pd/Al ₂ O ₃	Pd-Pt/Al ₂ O ₃	0.8Pd0.8Pt0.2Bi/Al ₂ O ₃	0.54Pd0.2Pt0.2Bi/SiO ₂	Pd-La/SiO ₂
$\sum S_{C_4}$ [%]	21.1	18.8	19.2	14.7	20.9
$S_{trans-2-Buten}$ [%]	3.4	1.8	2.3	2.2	2.1
$S_{1-Buten}$ [%]	9.6	6.0	6.8	0.0	7.4
$S_{cis-2-Buten}$ [%]	2.4	1.5	2.1	1.7	1.8
$S_{1,3-Butadien}$ [%]	5.7	5.1	8.2	10.8	9.6

Analog zu den Pd-Ag-Systemen wurde auch für die Pd-Pt-Katalysatoren mittels DRIFT-Spektroskopie ein geometrischer Einfluss des Zweit- und Drittmetalls auf die Aktivität und Selektivität untersucht. Im Falle des monometallischen Pd-Katalysators konnten die beobachteten Peaks verschiedenen Pd-Zentren zugeordnet werden. Für bi- und trimetallische Pd-Pt-Systeme ist diese Zuordnung erschwert, da neben der Adsorption an Palladium ebenfalls eine Adsorption von CO an Platin erfolgen kann. DRIFTS-Experimente zur Adsorption von CO an geträgerten Platinkatalysatoren Pt/Al₂O₃ (1 wt.% Pt) von RASKO^[192] zeigen zwei C=O-Schwingungsbanden oberhalb 2040 cm⁻¹, die auf eine lineare Adsorption von CO an Pt⁰ und/oder Pt^{δ+} zurückgeführt werden können. XU et al. untersuchten die CO-Adsorption an geträgerten Pd-Pt-Katalysatoren für die Synthese von Wasserstoffperoxid. Durch die Zugabe von Platin als Legierungsmetall konnte eine starke Blauverschiebung der linearen Pd-CO-Adsorptionsbanden zu hohen Wellenzahlen beobachtet werden. Die Autoren erklären dies über einen Ladungstransfer Pd → Pt, der zu einer deutlichen Abnahme der Elektronendichte der Pd-d-Orbitale und somit zu einer Stärkung der C=O Bindung führt.^[193] Gleichzeitig ist eine Abnahme der Bandenintensität der μ₂CO und μ₃CO Schwingungen zu beobachten.

Eine Schwingungsbande von linear adsorbierten CO an Platin konnte in allen von XU et al. untersuchten Pd-Pt-Systemen nicht gefunden werden.^[193] GRILL und GONZALES konnten in IR-spektroskopischen Experimenten zwar eine lineare Adsorption von CO an Platin in bime-

tallischen Pd-Pt-Legierungen beobachten, allerdings fällt die Lage dieser Bande - durch die sehr ähnlichen elektronischen Eigenschaften von Pd und Pt^[46] - mit der für CO an Palladium zusammen.^[194] Verbrückte CO-Spezies an Pt konnten von den Autoren nicht beobachtet werden, was evtl. auch auf die Instabilität von Pt-Carbonylen zurückgeführt werden kann.^[192]

Das DRIFTS-Spektrum der CO-Adsorption an Pd-Pt/Al₂O₃ ist in Abbildung 4.32 gezeigt. In einem Wellenzahlbereich zwischen 1750 cm⁻¹ und 2100 cm⁻¹ können sehr intensive Schwingungsbanden der CO-Adsorption beobachtet werden: μ_3 an Pd(111) bei 1864 cm⁻¹, μ_2 an Pd(111) bei 1903 cm⁻¹ sowie Pd(100) bei 1986 cm⁻¹. Bei 2070 cm⁻¹ ist ein sehr intensiver Peak sichtbar, welcher der Streckschwingung ν_{CO} von linear an Pd⁰ adsorbiertem CO zugeordnet werden kann. Im Vergleich zum monometallischen Palladiumkatalysator wird hier während der Adsorptionsmessung keine Blauverschiebung der Schwingungsbanden zu höheren Wellenzahlen beobachtet. Somit kann eine Abhängigkeit vom CO-Bedeckungsgrad ausgeschlossen werden.

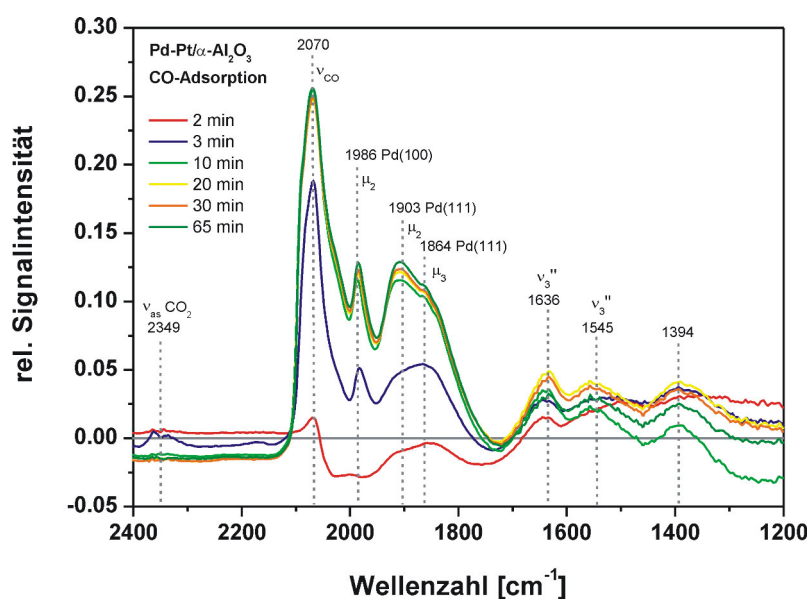


Abbildung 4.32: DRIFTS-Spektrum der CO-Adsorption an TH65 bei 45°C.

Im niedrigen Wellenzahlbereich zwischen 1300 cm⁻¹ und 1700 cm⁻¹ sind analog zu den Pd-Ag-Systemen Schwingungsbanden der mono- und bidentaten CO₃-Spezies zu erkennen. Das DRIFTS-Spektrum der CO-Adsorption an Pd-Pt/Al₂O₃ zeigt deutlich, dass neben linear adsorbiertem CO auch zweifach- und dreifach verbrückte CO-Spezies an der Katalysatoroberfläche vorliegen. Das Intensitätsverhältnis der Peaks für ν_{CO} zu μ_2CO und μ_3CO weist auf eine hohe Anzahl an isolierten Pd-Zentren hin, was den Selektivitätsanstieg des Pd-Pt-Katalysators gegenüber Pd/Al₂O₃ erklärt. Im Vergleich zu Pd-Ag/Al₂O₃ besitzt Pd-Pt/Al₂O₃ allerdings einen deutlich höheren Anteil an verbrückten CO-Spezies. Der Einfluss des Zweitmetalls auf die Ethy-

lenselektivität kann daher nicht nur über einen geometrischen Effekt diskutiert werden. Elektronische Einflüsse müssen ebenfalls in Betracht gezogen werden.

Das Adsorptionsspektrum von CO an Pd-Pt-Bi/Al₂O₃ (0.8 wt.% Pd, 0.8 wt.% Pt, 0.2 wt.% Bi) besitzt ebenfalls einen intensiven Peak der Streckschwingung ν_{CO} von CO an Pd⁰ bei 2071 cm⁻¹. Im Gegensatz zu Pd-Pt/Al₂O₃ ist im Bereich der verbrückten Schwingungsbanden nur ein breiter Peak bei 1893 cm⁻¹ zu beobachten, der dreifach verbrückten CO-Spezies zugeordnet werden kann. Obwohl die Ethylenselektivität des Pd-Pt-Bi-Katalysators im Vergleich zu Pd-Pt höher ist, ist auch hier keine eindeutige Korrelation zwischen der Anwesenheit von verbrückten CO-Spezies an zwei- oder drei benachbarten Aktivzentren (Pd und/oder Pt) und der Ethylenselektivität zu erkennen. Damit unterscheiden sich die Pd-Pt-Systeme von den Pd-Ag-Katalysatoren, wo mit steigendem Anteil an verbrückten CO-Spezies gleichzeitig die Ethylenselektivität zurückgegangen ist.

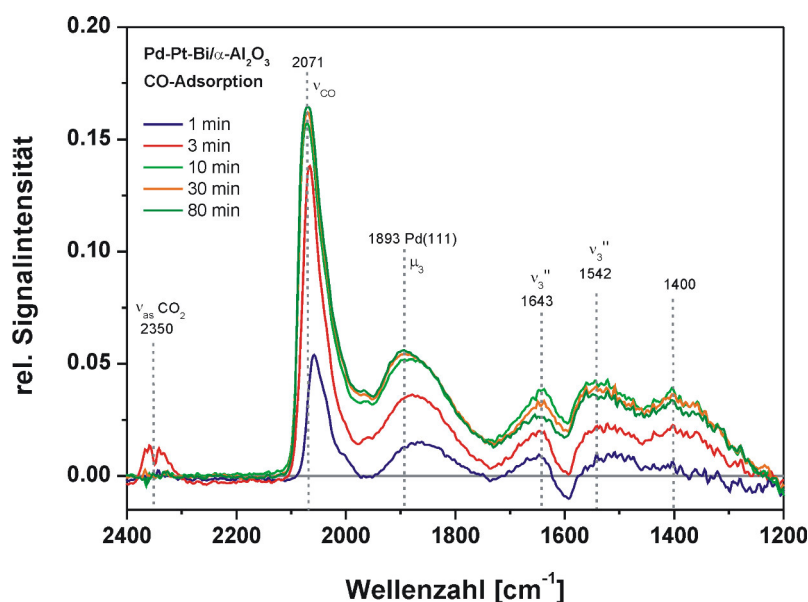


Abbildung 4.33: DRIFTS-Spektrum der CO-Adsorption an TH66 bei 45°C.

Ein direkter Vergleich der Adsorptionsspektren bei 45°C nach 30 Minuten Adsorptionszeit zwischen Pd/Al₂O₃, Pd-Pt/Al₂O₃ und Pd-Pt-Bi/Al₂O₃ zeigt analog zu den Pd-Ag-Katalysatoren eine Korrelation der Signalintensität mit der Katalysatoraktivität. Im Vergleich zu den Pd-Ag-Systemen ist der Intensitätsrückgang für die Pd-Pt-Katalysatoren, insbesondere des trimetallischen Pd-Pt-Bi-Katalysators, wesentlich geringer. Im Vergleichsspektrum der DRIFTS-Messungen ist ebenfalls zu erkennen, dass für die Schwingungsbande der Streckschwingung ν_{CO} im Vergleich zum monometallischen Palladiumkatalysator eine leichte Rotverschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen zu beobachten ist.

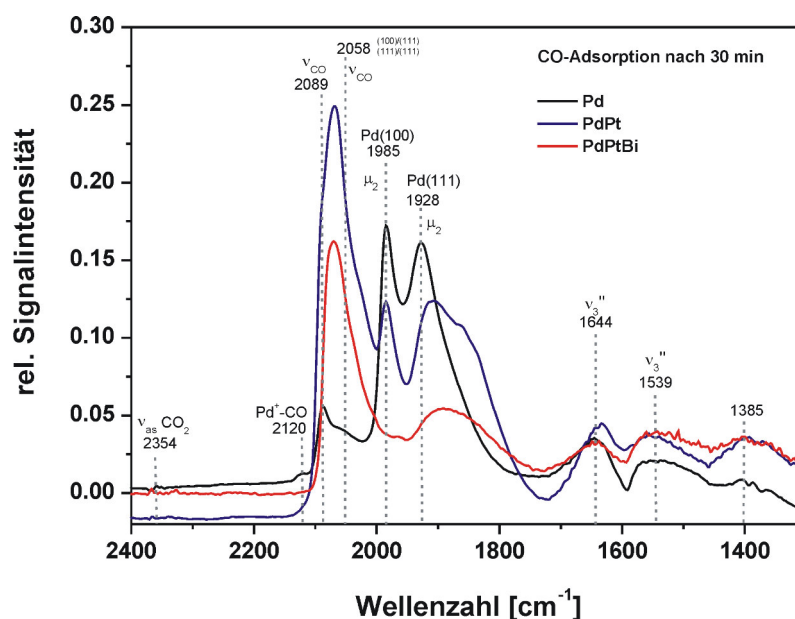


Abbildung 4.34: Vergleich der CO-Adsorptionsspektren nach 30 Minuten bei 45°C für Pd- und Pd-Pt Katalysatoren.

DRIFTS-Untersuchungen von XU et al. an Pd-Pt-Legierungen zeigten einen entgegengesetzten Trend, den sie durch elektronische Wechselwirkungen zwischen Palladium und Platin erklären.^[193] Die leichte Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen an den in dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren könnte mit der Größe der Pd- bzw. Pd-Pt-Partikel erklärt werden. Die TEM-Aufnahmen sowie die Partikelgrößenverteilung der Pd/Al₂O₃, Pd-Pt/Al₂O₃ und Pd-Pt-Bi/Al₂O₃ zeigen, dass für die promotierten Pd-Pt-Katalysatoren deutlich kleinere Partikel nach der Präparation und thermischen Vorbehandlung erhalten werden als für den monometallischen Palladiumkatalysator und die Pd-Ag-Systeme. Mit steigender Partikelgröße konnten KELLY et al. eine Blauverschiebung der Adsorptionsbanden beobachten, die sie auf eine vermehrte Dipol-Dipol-Wechselwirkung von CO-Molekülen an der Partikeloberfläche zurückführen.^[179] Im Umkehrschluss müsste die Bindungsstärke von Pd-CO mit abnehmender Partikelgröße steigen und die C=O-Bindung geschwächt werden, was die Rotverschiebung erklärt.

Im Gegensatz zu den Pd-Ag-Systemen zeigen die Pd-Pt-Katalysatoren keinen eindeutigen Ensemble-Effekt der Promotormetalle auf die Katalysatorselektivität. Anhand von mikrokalorimetrischen Untersuchungen soll auch hier ein elektronischer Einfluss auf die Katalysatorperformance geklärt werden. In der folgenden Abbildung 4.35 sind die DSC- und MS-Signale für die Pulsadsorption von Wasserstoff an Pt/Al₂O₃ gezeigt. Die entsprechenden Graphiken für Pd-Pt/Al₂O₃ (0.8 wt.% Pd, 0.8 wt.% Pt) und Pd-Pt-Bi/Al₂O₃ (0.8 wt.% Pd, 0.8 wt.% Pt, 0.2 wt.% Bi) sind im Anhang B.5 in den Abbildungen B.6 und B.7 gezeigt.

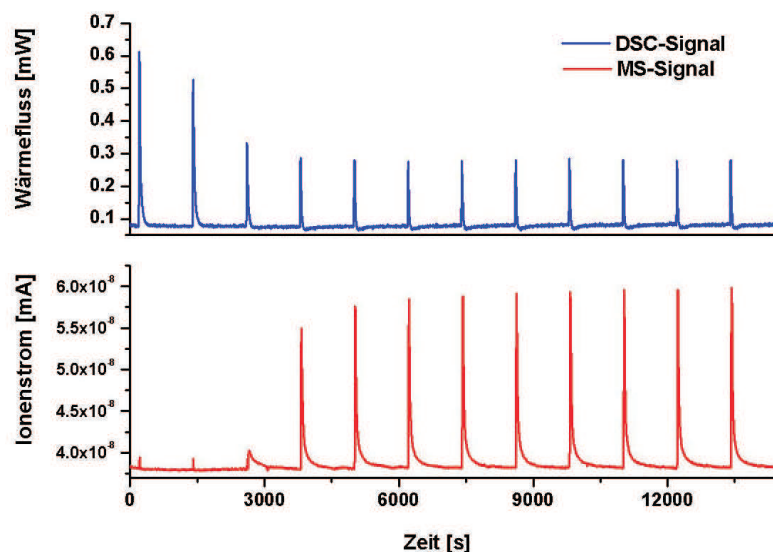


Abbildung 4.35: DSC- und MS-Spektren der H-Adsorption an $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0.8 wt.% Pt) bei 70°C und Normaldruck.

Während der Wasserstoff-Pulsadsorption an $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ kann bereits ab dem dritten Peak eine leichte Desorption im Wärmefluss des Kalorimeters und ein Durchbruch von Wasserstoff im MS beobachtet werden. Damit ist die Katalysatoroberfläche sehr viel früher mit H-Atomen abgesättigt als der monometallische Palladiumkatalysator. Im Gegensatz dazu ist für die Pd-Pt- und Pd-Pt-Bi-Katalysatoren erst nach sieben bzw. acht Peaks eine leichte Desorption von Wasserstoff zu beobachten. In Tabelle 4.17 sind die differentiellen und integralen molaren Adsorptionswärmen der dissoziativen Chemisorption von Wasserstoff an den Pd-Pt-Katalysatoren aufgelistet. Im Vergleich zu $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ zeigen die Pd-Pt-Systeme mit 97.3 kJ/mol und 111.4 kJ/mol höhere differentielle molare Adsorptionswärmen des 1. Wasserstoffpulses. Allerdings sind für die integrale molare Adsorptionswärme und die Bindungsenergie Metall-H keine nennenswerten Unterschiede erkennbar. Für Pd-Pt-Bi/ Al_2O_3 resultiert die deutlich höhere differentielle molare Adsorptionswärme in einer höheren Bindungsenergie Metall-H, die eine Erklärung für die geringere Aktivität dieses Katalysators liefern könnte. SPIEWAK et al. fanden für die dissoziative Chemisorption von Wasserstoff an Platinpulver Adsorptionswärmen von 90 kJ/mol .^[195] Die in dieser Arbeit gemessene Adsorptionswärme von 84 kJ/mol liegt damit in einer vergleichbaren Größenordnung. Unterschiede können z. B. durch verschiedene Partikelgrößen sowie Adsorptionstemperaturen hervorgerufen werden.

Generell ist es für die Pd-Pt-Systeme nicht möglich, die in der DSC111 beobachteten Wärme-flüsse eindeutig auf eine Chemisorption an Pd- oder Pt-Atome zurückzuführen. Diese können somit nur als Summe für beide Vorgänge interpretiert werden. Die differentielle molare Adsorptionswärme für Wasserstoff an $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ liegt mit 84.0 kJ/mol unter dem Wert von 92.1 kJ/mol für

Pd/Al₂O₃. Für den Pd-Pt/Al₂O₃-Katalysator wäre - unter der Voraussetzung, dass es zu keinerlei elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Metallen kommt - eine molare Adsorptionswärme zu erwarten, die zwischen diesen beiden Werten liegt. Die im Pulsexperiment bestimmte differentielle molare Adsorptionswärme für Pd-Pt/Al₂O₃ beträgt 97.3 kJ/mol und ist damit etwas höher als für den monometallischen Pd-Katalysator. Dies könnte auf eine elektronische Wechselwirkung zwischen Palladium und Platin hindeuten.

Tabelle 4.17: Differentielle und integrale Adsorptionswärmen der dissoziativen Chemisorption von Wasserstoff an Pd/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃, Pd-Pt/Al₂O₃ sowie Pd-Pt-Bi/Al₂O₃ bei 70°C und Normaldruck und die jeweils berechneten Metall-Wasserstoff-Bindungsenergien.

Katalysator	$Q_{\text{ads,diff}}$ [kJ/mol(H)]	H-Bedeckung [$\mu\text{mol/g}$]	$Q_{\text{ads,int}}$ [kJ/mol(H)]	$E_{\text{M-H}}$ [kJ/mol(H)]
Pd/Al ₂ O ₃	92.1	3.0	80.9	258.5
Pt/Al ₂ O ₃	84.0	2.9	76.4	256.2
Pd-Pt/Al ₂ O ₃	97.3	3.0	78.1	257.1
Pd-Pt-Bi/Al ₂ O ₃	111.4	3.0	93.4	264.7

Unter der Annahme, dass Palladium durch einen Elektronentransfer von Platin eine höhere Ladungsdichte aufweist, würden die Wasserstoffatome fester an die Oberfläche gebunden. Die Unterschiede in der integralen molaren Adsorptionswärme sowie der Bindungsenergie Metall-H ist aber im Rahmen der Fehlerbetrachtung ($\sigma = 2.6$ kJ/mol bzw. $\sigma = 1.3$ kJ/mol) vernachlässigbar. Zusätzlich können statistische Methoden zur Evaluierung signifikanter Abweichungen der molaren Adsorptionswärmen vom Mittelwert der Referenzmessungen des Pd-Katalysators berücksichtigt werden. Ist der experimentell bestimmte Wert der molaren Adsorptionsenergie größer oder kleiner als der Mittelwert $\pm 2\sigma$, so kann mit 95%iger Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, dass sich die Messergebnisse signifikant voneinander unterscheiden. Im Falle des Pd-Pt-Bi-Katalysators ist dies gegeben, so dass hier davon ausgegangen wird, dass es zu einer geringen elektronischen Beeinflussung der Promotormetalle auf Palladium kommt. Der Anstieg der differentiellen sowie der integralen molaren Adsorptionswärme des ersten Wasserstoffpulses für Pd-Pt-Bi/Al₂O₃ kann auch durch kleinere Pd- und/oder Pd-Pt-Partikel hervorgerufen werden, in denen die Ladungsverteilung stärker lokalisiert ist und Adsorbate fester gebunden werden.

4.2.3.4 Einfluss einer oxidativen Vorbehandlung

Die Aktivitätsmessungen an den Trägerkatalysatoren zeigen, dass durch die Zugabe von Mangan und Bismut als Drittmittel die Ethylenselektivität der Pd-Ag- und der Pd-Pt-Katalysatoren erhöht werden konnte, allerdings bei gleichzeitigem Aktivitätsverlust. Untersuchungen von PRASERTHDAM et al. an geträgerten Pd-Ag-Katalysatoren zeigen, dass durch eine oxidative Vorbehandlung mit sauerstoffhaltigen Gasgemischen, wie z. B. O_2 , NO oder CO_2 , die Aktivität erhöht werden konnte.^[114] Die Autoren erklären dies über die Bildung von Ag_2O an der Metalloberfläche des Katalysators, wodurch bulk-Atome von Palladium freigelegt werden und für eine katalytische Reaktion zur Verfügung stehen (siehe Abbildung 4.36).

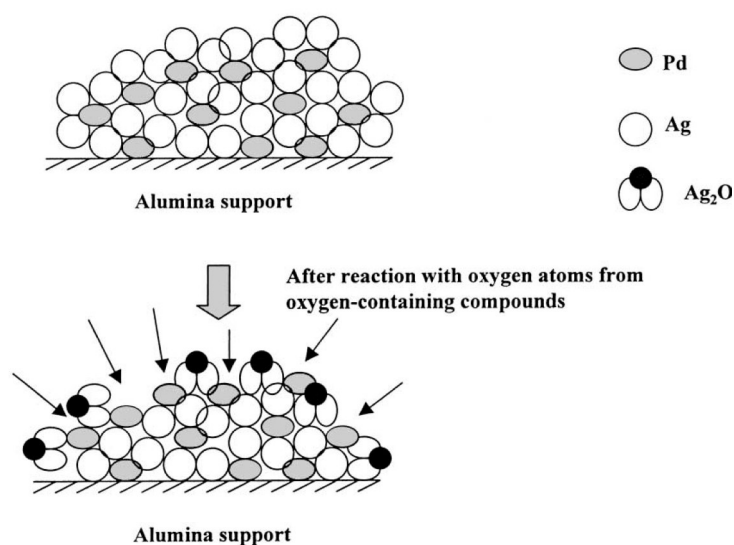


Abbildung 4.36: Freilegung von Pd-bulk-Atomen während einer oxidativen Vorbehandlung von Pd-Ag/ Al_2O_3 .^[114]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob sich dieser Ansatz der Aktivitätssteigerung auf die Pd-Ag-Mn- und Pd-Pt-Bi-Katalysatoren übertragen lässt. Dazu wurden die Katalysatoren nach der Präparation im Muffelofen für 4 Stunden bei 500°C durch Luftsauerstoff oxidiert.

Die Aktivitätsmessungen an diesen Katalysatoren wurden analog zu den Aktivitätsmessungen der übrigen Trägerkatalysatoren durchgeführt. Vor der Aufnahme der S-X-Diagramme wurden alle Katalysatoren in situ für eine Stunde bei 100°C reduziert. Der Einfluss der Oxidation im Muffelofen für die Pd-Ag-Katalysatoren ist in Abbildung 4.37 gezeigt. Sowohl für den bimetalischen Pd-Ag/ Al_2O_3 -Katalysator als auch für Pd-Ag-Mn/ Al_2O_3 konnte durch die Oxidation bei 500°C die Aktivität erhöht werden. Die Aktivitätssteigerung ist vor allem für Pd-Ag-Mn/ Al_2O_3 deutlich zu sehen, der durch die Oxidation im niedrigen Umsatzbereich bis 65% die Aktivität des unoxidierten bimetalischen Pd-Ag/ Al_2O_3 -Katalysators erreicht.

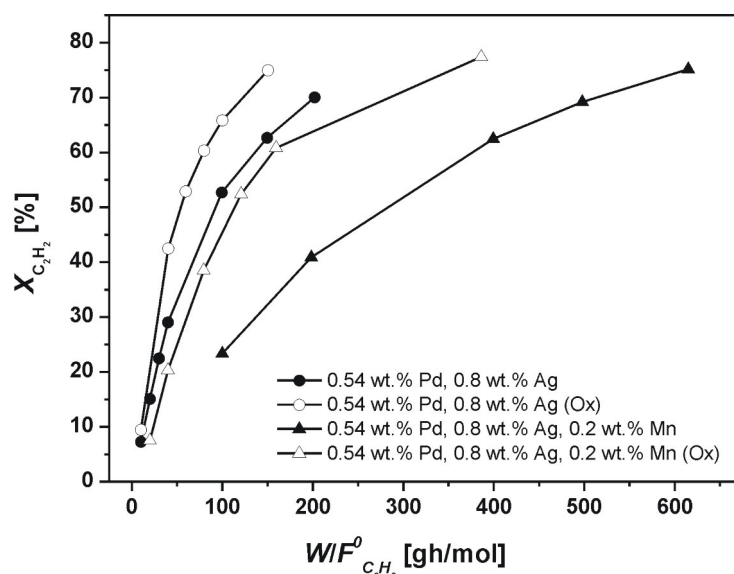


Abbildung 4.37: Einfluss einer oxidativen Vorbehandlung auf den Acetylenumsatz in Abhängigkeit einer modifizierten Verweilzeit für Pd- und Pd-Ag Katalysatoren bei 40°C und 10 bar im Rohrreaktor.

Neben PRASERTHDAM et al. haben weitere Autoren den Einfluss unterschiedlicher Vorbehandlungsprozeduren wie Oxidation und Reduktion auf die Aktivität und Selektivität von Pd- und Pd-Ag-Katalysatoren im Rahmen der Selektivhydrierung von Acetylen untersucht. JIN et al. konnten für Pd-Ag/SiO₂-Katalysatoren nach einer Oxidation bei 500°C eine signifikante Aktivitätssteigerung beobachten.^[196] Gleichzeitig wurde die Ethylenselektivität deutlich herabgesetzt. Der Selektivitätsverlust des voroxidierten Katalysators konnte durch Reduktion, sowohl unter Reaktionsbedingungen als auch in situ unter Wasserstoff, mit steigender Reduktionstemperatur sukzessive rückgängig gemacht werden. Die Autoren erklären dies über die größere Beweglichkeit der Metallpartikel bei höheren Reduktionstemperaturen, bei denen geordnete Legierungen gebildet werden können.^[82] Im Rahmen des sog. *active site isolation* Konzeptes^[140] führt dies zur Separation von Pd-Atomen, an denen keine unselektiven Übergangszustände des Acetylens gebildet werden können, die dann zu Ethan und Oligomeren abreagieren.

PHILLIPS et al. untersuchten die Legierungsbildung von Pd-Ag/SiO₂-Katalysatoren nach einer oxidativen Vorbehandlung bei 200°C sowie 450°C.^[197] Für beide Oxidationstemperaturen konnten Änderungen der Partikeloberfläche mittels XRD-Messungen nachgewiesen werden. Im Falle der niedrigen Oxidationstemperatur wurde an der Partikeloberfläche hauptsächlich AgO_x nachgewiesen, das einen metallischen Palladiumkern umgibt. Bei hohen Oxidationstemperaturen wurden im Gegensatz dazu hauptsächlich metallische Silberpartikel mit einer PdO_x-Schale gebildet (Abbildung 4.38). Die Umstrukturierung der Partikel führt dazu, dass eine Legierung nur noch sehr schwer ausgebildet werden kann. In beiden Fällen wird nur eine geringe Aktivität beobachtet. Durch anschließende in situ Reduktion im Reaktionsgemisch kann die Aktivität

der Katalysatoren wieder hergestellt werden, gleichzeitig wird ein Selektivitätsanstieg beobachtet, der auf eine erneute Legierungsbildung bei hohen Reduktionstemperaturen zurückgeführt wird.^[82, 197]

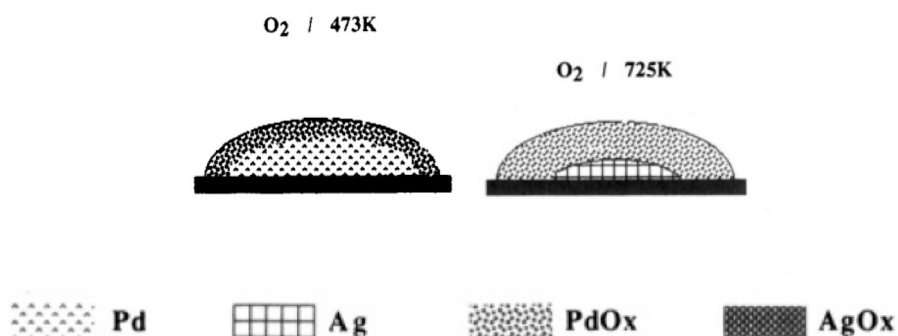


Abbildung 4.38: Graphische Darstellung der Umstrukturierung von Pd-Ag-Katalysatoren während einer oxidativen Vorbehandlung bei 200°C und 450°C.^[82]

Ob eine Restrukturierung der Pd-Ag-Partikel wie sie von PHILLIPS et al.^[197] beschrieben wird, oder ob eine Freilegung von Pd-Zentren durch die Bildung von Ag₂O die Aktivitätssteigerung von Pd-Ag/Al₂O₃ und Pd-Ag-Mn/Al₂O₃ verursachen, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht nachgewiesen werden. Allerdings zeigen die Aktivitätsmessungen an Pd-Ag/Al₂O₃ Acetylenumsätze zwischen 10% und 70%, so dass eine ausschließliche Bildung von Kern-Schale-Partikeln nach PHILLIPS et al. unwahrscheinlich ist. TEM-Bilder der beiden Katalysatoren sowohl vor als auch nach der Oxidation zeigen nur eine geringe Veränderung der durchschnittlichen Partikelgröße (Abbildung 4.39) von 7.5 nm auf 8.3 nm, die im Rahmen der Messgenauigkeit ($\sigma = 2.6$ –3.5 nm) vernachlässigt werden kann.

Selektivitäts-Umsatz-Messungen an den voroxidierten Katalysatoren zeigen im Vergleich zu den unoxidierten Katalysatoren bei einem Referenzumsatz von 70% einen deutlichen Selektivitätsverlust bezüglich Ethylen sowie einen Anstieg der Ethan- und C₄-Selektivität. Für Pd-Ag/Al₂O₃ sinkt die Ethylenselektivität durch die Oxidation von 76% auf 72%, für Pd-Ag-Mn/Al₂O₃ von 79% auf 71%. Vor allem für Pd-Ag-Mn/Al₂O₃ ist gleichzeitig ein Anstieg der Ethanselektivität von 5% auf 14% zu beobachten. Der Einfluss auf die C₄-Selektivität ist für beide Katalysatoren nur sehr gering. Die Bildung von Ag₂O nach PRASERTHDAM et al.^[114] könnte die niedrigere Ethylenselektivität erklären. Durch frei werdende, benachbarte Pd-Atome kann Acetylen mehrfach an die Katalysatoroberfläche gebunden und zu Ethan sowie C₄-Kohlenwasserstoffen umgesetzt werden.

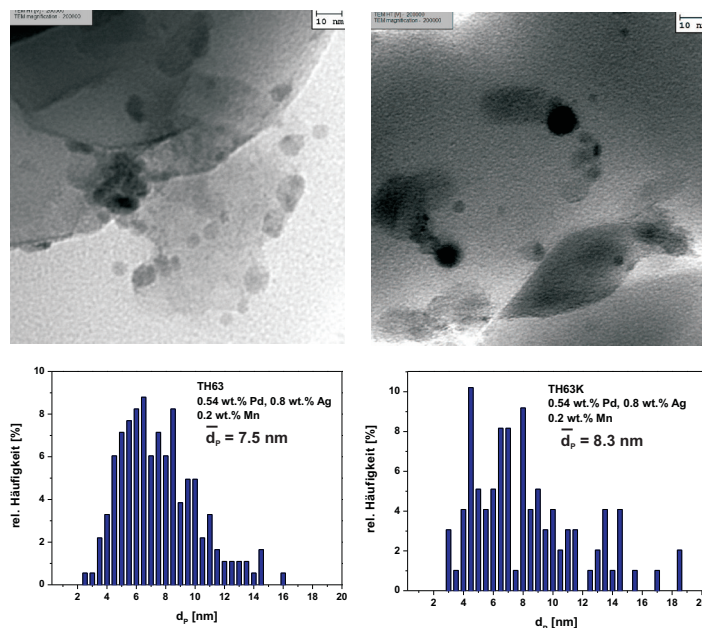


Abbildung 4.39: TEM-Aufnahmen, Partikelgrößenverteilung sowie mittlerer Partikeldurchmesser für Pd-Ag-Mn/Al₂O₃ vor der Oxidation (links) und nach der Oxidation (rechts).

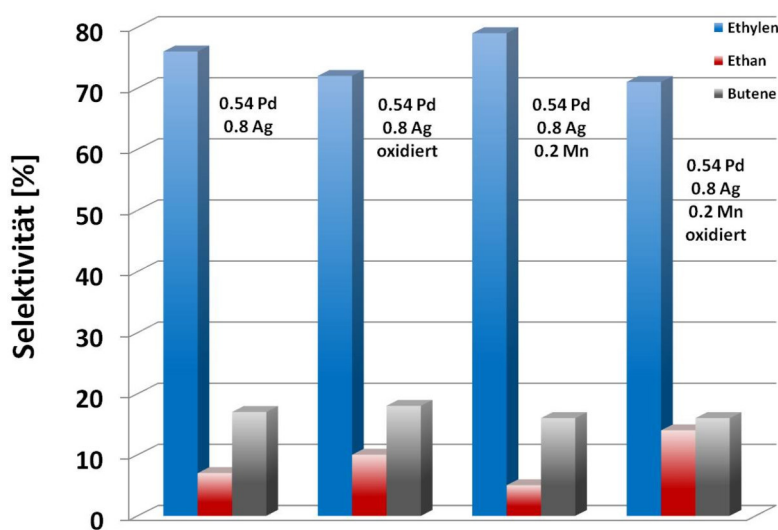


Abbildung 4.40: Einfluss der oxidativen Vorbehandlung auf die Produktselektivitäten der Pd-Ag-Katalysatoren bei einem Acetylenumsatz $X = 70\%$ bei 40°C und 10 bar im Rohrreaktor.

Im Gegensatz zu den Pd-Ag-Katalysatoren konnte für die Pd-Pt-Systeme, deren Umsätze in Abbildung 4.41 dargestellt sind, kein eindeutiger Trend für eine Aktivitätssteigerung durch eine oxidative Vorbehandlung nachgewiesen werden. Für Pd-Pt/Al₂O₃ (je 0.8 wt.% Pd und Pt) als auch für Pd-Pt-Bi/Al₂O₃ (je 0.8 wt.% Pd und Pt, 0.2 wt.% Bi) wurde die Aktivität durch die

oxidative Vorbehandlung verringert. Nur für Pd-Pt-Bi/Al₂O₃ (0.54 wt.% Pd, je 0.2 wt.% Pt und Bi) wird die Aktivität erhöht, die jedoch im Vergleich zum Pd-Ag-Mn-Katalysator geringer ausfällt. Die modifizierte Verweilzeit bis zum Erreichen des Referenzumsatzes von 70% beträgt für den oxidierten Katalysator 140 gh/mol, für den nichtoxidierten 190 gh/mol. Nach LOVVIK segregiert in Pd-Pt-Legierungen Palladium aufgrund der niedrigeren Segregationsenergie an die Oberfläche.^[119] Der Aktivitätsverlust der Pd-Pt- sowie des höher beladenen Pd-Pt-Bi/Al₂O₃-Katalysators könnte unter der Annahme erklärt werden, dass durch die Bildung von Palladiumoxiden an der Katalysatoroberfläche weniger Aktivzentren für die Reaktion zur Verfügung stehen. Ob dabei Pt-Zentren analog zum Pd-Ag-Katalysator freigelegt werden, kann nicht eindeutig geklärt werden. Allerdings würde auch dann die Aktivität des Katalysators wohl nicht nennenswert gesteigert werden, da Platin in den Aktivitätsmessungen nur sehr geringe Acetylenumsätze aufwies.

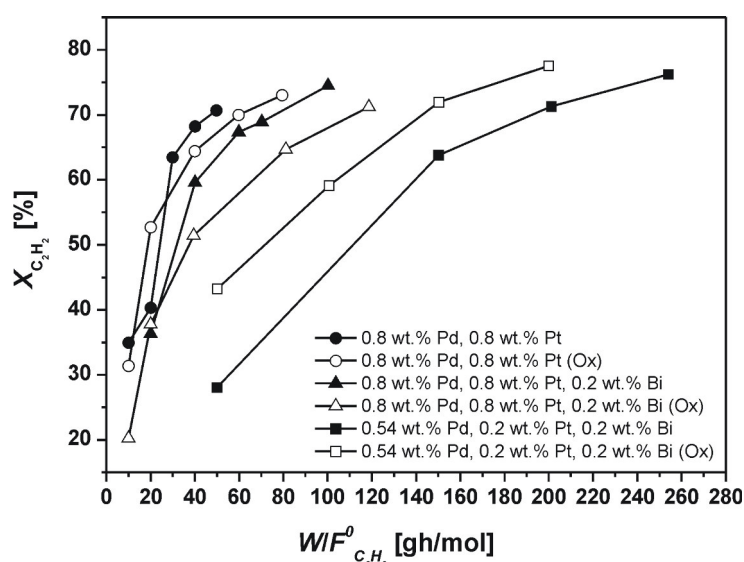


Abbildung 4.41: Einfluss einer oxidativen Vorbehandlung auf den Acetylenumsatz in Abhängigkeit einer modifizierten Verweilzeit für Pd- und Pd-Pt-Katalysatoren bei 40°C und 10 bar im Rohrreaktor.

Die Selektivitäts-Umsatz-Messungen an den Pd-Pt-Katalysatoren zeigen, dass mit abnehmender Aktivität die Ethylenselektivität ansteigt, für den niedrigbeladenen Pd-Pt-Bi-Katalysator wird mit steigender Aktivität eine Abnahme der Selektivität bezüglich Ethylen beobachtet (Abbildung 4.42). Wird angenommen, dass durch partielle Oxidation von unselektiven Pd-Pt-Zentren inaktive Oxide entstehen, welche die Pd-Pt-Oberfläche verdünnen, sinkt einerseits die Aktivität der Katalysatoren, andererseits nimmt die Ethylenselektivität zu, da mehr isolierte Pd- und Pt-Zentren vorliegen. In hohen Beladungen besitzt Bismut einen ähnlichen Verdünnungseffekt wie Silber. Unter der Annahme, dass ebenfalls Bismutoxid gebildet wird und Pd-Pt-Zentren freigelegt werden, steigt die Aktivität und die Ethylenselektivität sinkt. Ist verhältnismäßig wenig Bismut

an der Katalysatoroberfläche vorhanden, überwiegt der oxidative „Verdünnungseffekt“. TEM-Bilder des voroxidierten Pd-Pt-Bi/Al₂O₃-Katalysators (0.8 wt.% Pd, 0.8 wt.% Pt, 0.2 wt.% Bi) (Abbildung 4.43) zeigen im Vergleich zu nichtoxidiertem Pd-Pt-Bi/Al₂O₃ ebenfalls keinen Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung.

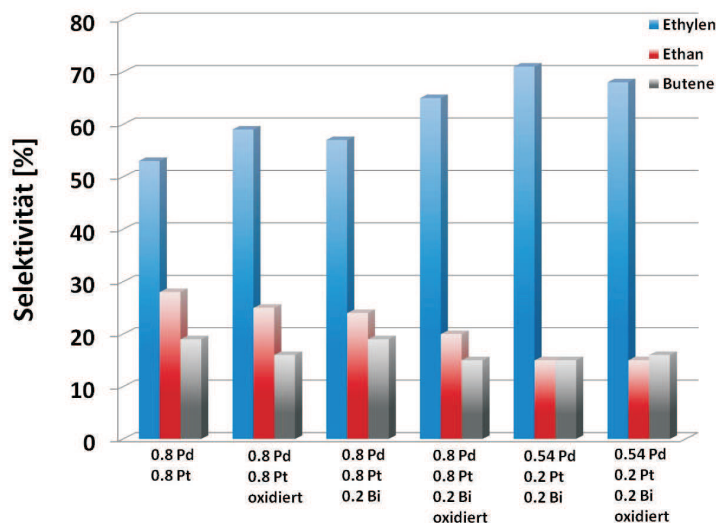


Abbildung 4.42: Einfluss einer oxidativen Vorbehandlung auf die Produktselektivitäten der Pd-Pt-Katalysatoren bei einem Acetylenumsatz $X = 70\%$ bei 40°C und 10 bar im Rohrreaktor.

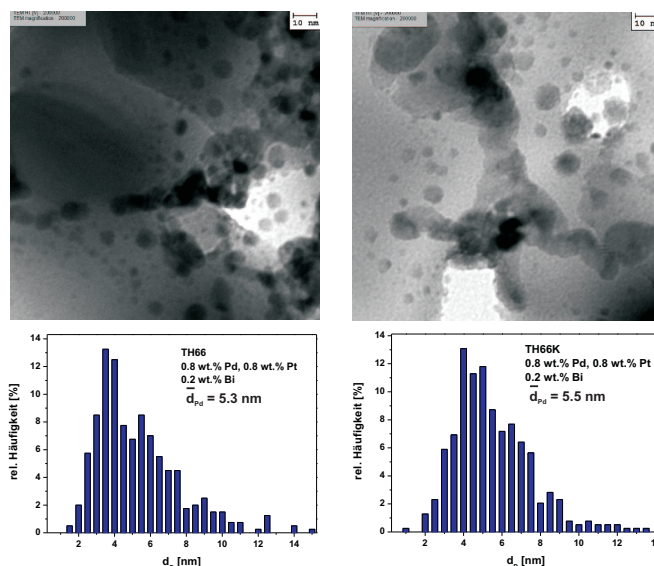


Abbildung 4.43: TEM-Aufnahmen, Partikelgrößenverteilung sowie mittlerer Partikeldurchmesser für Pd-Pt-Bi/Al₂O₃ vor der Oxidation (links) und nach der Oxidation (rechts).

4.2.3.5 Pd-Seltenerdmetall-Katalysatoren

Weitere Katalysatorsysteme, die in dieser Doktorarbeit untersucht wurden, sind bimetallische Pd-X-Katalysatoren, mit $X = Y, Er$ und Eu . Die Katalysatoren Pd-Y, Pd-Er sowie Pd-Eu zeigten in den Hochdurchsatzmessungen gute Ethylenselektivitäten ($> 60\%$) bei hohen Acetylenumsätzen ($\geq 80\%$). In der Literatur wird ein selektivitätssteigernder Einfluss der Seltenerdmetalle auf geträgerte Palladiumkatalysatoren diskutiert und auf Metall-Träger-Wechselwirkungen (SMSI) zurückgeführt.^[135, 136] Die hier getesteten Pd-X-Katalysatoren wurden ebenfalls mittels DRIFT-Spektroskopie charakterisiert, um mögliche strukturelle Änderungen der Seltenerdmetalloxide auf Palladium zu untersuchen. In Abbildung 4.44 sind die Umsätze von Pd-Y/ Al_2O_3 , Pd-Er/ Al_2O_3 sowie Pd-Eu/ Al_2O_3 im Vergleich zu Pd/ Al_2O_3 als Funktion von $W/F_{C_2H_2}^0$ aufgetragen. Für Pd-Y/ Al_2O_3 wurde ebenfalls der Einfluss einer höheren Palladiumbeladung untersucht.

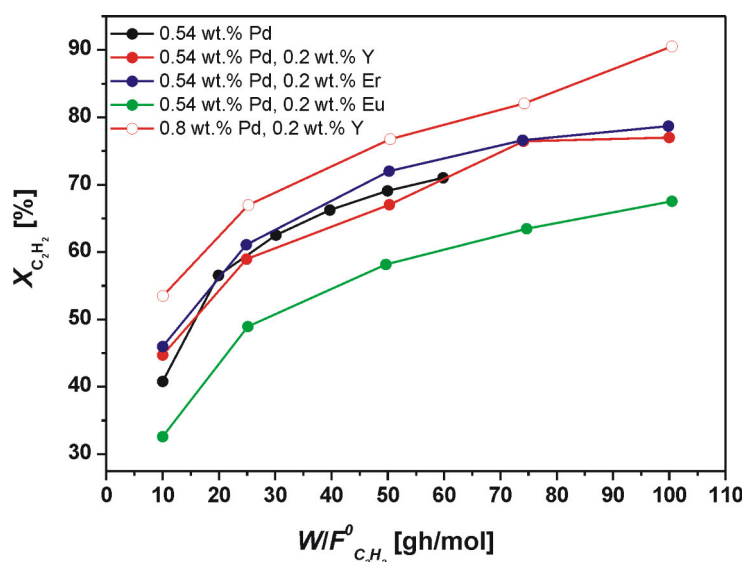


Abbildung 4.44: Acetylenumsatz in Abhängigkeit einer modifizierten Verweilzeit für Pd-Seltenerdmetall Katalysatoren bei 40°C und 10 bar im Rohrreaktor.

Aus Abbildung 4.44 ist zu entnehmen, dass die Aktivität sowohl vom monometallischen Palladiumkatalysator als auch für Pd-Y/ Al_2O_3 und Pd-Er/ Al_2O_3 (0.54 wt.% Pd, 0.2 wt.% Y, Er) im gesamten Umsatzbereich sehr ähnlich ist. Der Referenzumsatz von 70% wird von Pd-Er/ Al_2O_3 bei 46 gh/mol, von Pd/ Al_2O_3 bei 55 gh/mol und von Pd-Y/ Al_2O_3 bei 58 gh/mol erreicht. Für Pd-Eu/ Al_2O_3 konnte unter identischen Versuchsbedingungen kein Acetylenumsatz von 70% erzielt werden. Die Aktivität von Pd-Y/ Al_2O_3 mit 0.8 wt.% Pd ist im Vergleich zu den anderen Katalysatoren deutlich höher und kann auf den Palladiumgehalt zurückgeführt werden. Der Referenzumsatz von 70% wird bereits bei einer modifizierten Verweilzeit von 33 gh/mol erhalten. Im Gegensatz zu den Pd-Ag-Mn- und Pd-Pt-Bi-Katalysatoren besitzen die Seltenerdmetalle einen wesentlich geringeren Einfluss auf den Acetylenumsatz als Silber, Mangan, Platin und Bismut. AHN et al.^[136] konnten zwar für Pd-Nb₂O₅/SiO₂ im Gegensatz zu

Pd/SiO₂-Katalysatoren in der Acetylenhydrierung eine höhere Aktivität beobachten und dies über die Hydrierfähigkeit von partiell reduziertem Nb₂O₅ erklären. Die in dieser Arbeit untersuchten Pd-X-Katalysatoren zeigen aber im Vergleich zum monometallischen Palladiumkatalysator alle eine geringere Ethylenselektivität sowie höhere Selektivitäten zu den unerwünschten Nebenprodukten Ethan und C₄-Kohlenwasserstoffen (Abbildung 4.45). Deshalb wird an dieser Stelle zunächst vermutet, dass an der Katalysatoroberfläche weiterhin größere Pd-Ensembles vorliegen, an denen Acetylen unselektiv zu Ethan und den Butenen umgesetzt wird. Allerdings kann dadurch nicht erklärt werden, warum im Vergleich zum unpromotierten Palladiumkatalysator wesentlich mehr Ethan gebildet wird.

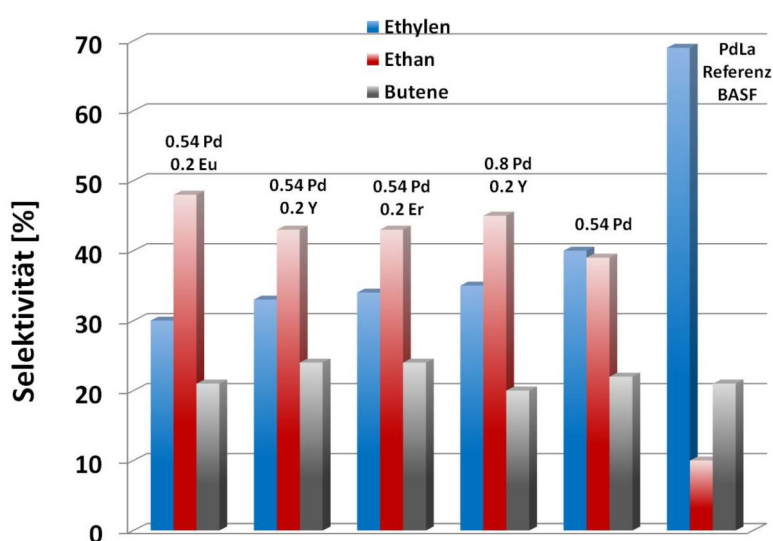


Abbildung 4.45: Vergleich der Produktselektivitäten der Pd-Seltenerdmetall Katalysatoren bei einem Acetylenumsatz $X = 60\%$ bei 40°C und 10 bar im Rohrreaktor.

Ein Vergleich der CO-Adsorption an den Pd-X-Katalysatoren (je 0.54 wt.% Pd sowie 0.2 wt.% X; X = Y, Er, Eu) mit Pd/Al₂O₃ macht deutlich, dass durch die Zugabe von Seltenerdmetalloxiden kaum eine Änderung der CO-Adsorptionsspektren zu beobachten ist (siehe Abbildung 4.46). Die Lage der Schwingungsbanden für linear gebundene CO-Adsorbate an Pd⁰-Flächen bei 2089 cm⁻¹, (100)/(111)- und (111)/(111)-Ecken und Kanten bei 2058 cm⁻¹ sowie an Pd⁺ bei 2120 cm⁻¹ bleiben für die Pd-Seltenerdmetalloxid Katalysatoren im Vergleich zu Pd/Al₂O₃ unverändert. Im Bereich der 2-fach verbrückten μ_2 CO Schwingungen können leichte Unterschiede zwischen den einzelnen Katalysatoren ausgemacht werden. Die Schwingungsbanden von μ_2 CO an Pd-Y/Al₂O₃ (0.54 wt.% Pd, 0.2 wt.% Y) sind sowohl für die Adsorption an Pd(100)- (1985 cm⁻¹) als auch an Pd(111)-Flächen (1919 cm⁻¹) geringer als für Pd/Al₂O₃. Im Gegensatz dazu besitzt Pd-Er/Al₂O₃ zwar geringere Bandenintensitäten für die 2-fach verbrückte Adsorption an Pd(100), aber keine Intensitätsänderungen für die Adsorption an Pd(111). An Pd-Eu/Al₂O₃ sind im Vergleich zu Pd/Al₂O₃ keinerlei Intensitätsänderungen zu beobachten. Für

die Systeme der Pd-Seltenerdmetalloxide ist eine minimale Rotverschiebung von 16 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen für die $\mu_2\text{CO}$ Schwingungsbande an Pd(111) zu beobachten, was auf eine stärkere Adsorption von CO an Pd hindeuten kann. Die Peaks im Bereich der $\mu_2\text{CO}$ Schwingungsbanden weisen ein relativ breites Tailing auf, so dass die Existenz von 3-fach verbrückten $\mu_3\text{CO}$ -Spezies nicht vollständig ausgeschlossen werden kann, auch wenn dafür keine konkreten Peaks im Adsorptionsspektrum zu beobachten sind.

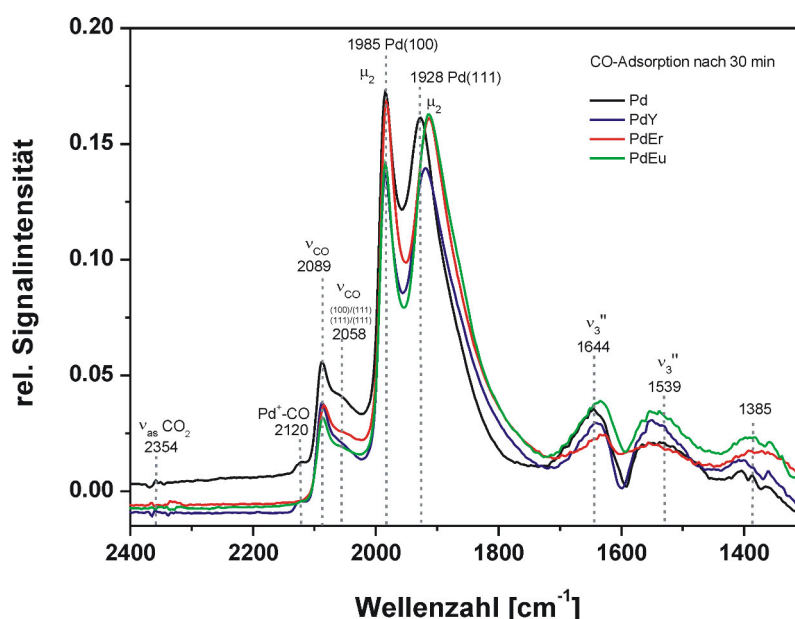


Abbildung 4.46: Vergleich der CO-Adsorptionsspektren nach 30 Minuten bei 45°C für Pd-Seltenerdmetall-Katalysatoren.

Im niedrigen Wellenzahlbereich zwischen 1350 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} sind die Obertonschwingungen ν_3'' und ν_3' für mono- und bidentates CO_3 zu erkennen. Im Vergleich zu $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ werden auch hier keine Änderungen durch die Zugabe von Yttrium, Erbium oder Europium beobachtet.

Die DRIFTS-Messungen an den Pd-Seltenerdmetalloxid-Katalysatoren liefern keinen eindeutigen Hinweis auf eine strukturelle Änderung der Katalysatoroberfläche - z. B. durch Verdünnung - im Vergleich zum monometallischen Palladiumkatalysator. Dies korreliert einerseits mit den nur geringen Änderungen der Katalysatoraktivität. Andererseits können die deutlich schlechteren Ethylenselektivitäten sowie die Zunahme der Nebenprodukte Ethan und C_4 -Kohlenwasserstoffe nicht über geometrische Effekte erklärt werden. Sowohl die Aktivitäts- als auch die Selektivitätsergebnisse der Pd-Seltenerdmetall-Katalysatoren weisen eine Korrelation mit den Atomradien der Metalle Eu, Er, Y und Pd auf: $\text{Eu} > \text{Y} > \text{Er} > \text{Pd}$. Die Atomradien der Elemente Eu, Er, Y betragen 185 pm , 180 pm und 175 pm , im Vergleich zu 140 pm für Pd. Mit zunehmendem Atomradius des Promotormetalls sinkt die Aktivität sowie die Ethylenselektivität der getesteten

Katalysatoren im Vergleich zur monometallischen Palladiumreferenz. Die größeren Atomradien der Promotormetalle können eine Aufweitung des Palladiumgitters in den Partikeln verursachen, die sich auf die Adsorption der Reaktanden oder auf die einzelnen Reaktionspfade auswirkt. Die Addition von Wasserstoffatomen an Acetylspezies, die an benachbarten Pd-Zentren adsorbiert sind, kann durch einen größeren Pd-Pd-Bindungsabstand gehindert werden, so dass bevorzugt Spillover-Mechanismen über Kohlenstoffablagerungen stattfinden, wodurch die Ethanselektivität erhöht wird.^[72] Allerdings ist aufgrund der niedrigen Reduktionstemperaturen während der Katalysatorpräparation als auch in der in situ Vorbehandlung davon auszugehen, dass ein Großteil von Europium, Erbium und Yttrium oxidisch vorliegt. Dies führt zu der Vermutung, dass entweder Inseln von Pd-Ensembles zwischen den entsprechenden Metalloxiden gebildet werden, oder aber die Seltenerdmetalloxide selbst spielen eine aktive Rolle in der Acetylenhydrierung und katalysieren die unselektive Hydrierung von Acetylen zu Ethan bzw. Oligomerisierungsreaktionen. Für eine Inselbildung kann der leichte Intensitätsrückgang der linearen CO-Schwingungsbande in den DRIFTS-Spektren im Vergleich zum monometallischen Pd-Katalysator sprechen, der mit einer Abnahme an isolierten Pd-Zentren gleichzusetzen ist.

4.3 Aktivitätsmessungen im Rohrreaktor MR4

In den Abschnitten 2.1 und 2.3.6 wurde bereits erwähnt, dass die Selektivhydrierung von Acetylen unter tail-end Bedingungen im industriellen Maßstab an Festbett-Rohrreaktoren mit mehreren Katalysatorschüttungen durchgeführt wird. Ausgehend von den an den Trägerkatalysatoren im Rohrreaktor MR3 durchgeführten Scale-Up Messungen, wurden die Systeme Pd-Ag-Mn, Pd-Pt-Bi, Pd-Y sowie Pd-Eu für weitere Scale-Up Messungen und einen Einsatz im Mehrbettrohrreaktor MR4 ausgewählt. Unter industriellen Bedingungen werden hauptsächlich Schalenkatalysatoren verwendet. Diese haben gegenüber Trägerkatalysatoren den Vorteil, dass die Aktivkomponente in einer äußeren Randschicht des Katalysatorformlings konzentriert ist und dadurch mit deutlich weniger Metallgehalten gearbeitet werden kann. Im Inneren der Schalenkatalysatoren befindet sich inaktives Trägermaterial. Durch die dünne Randschicht, in der sich die Aktivkomponente befindet, weisen die Schalenkatalysatoren deutlich bessere Selektivitäten als Trägerkatalysatoren auf, da bei einer Diffusion der Reaktanden sowie der Reaktionsprodukte durch den Katalysatorpellet keine weiteren Folgereaktionen auftreten. Die Herstellung der Schalenkatalysatoren (zylindrische Formlinge) wurde vom Industriepartner durchgeführt. Der in den folgenden Aktivitätsmessungen verwendete Rohrreaktor ist einem von Dr.-Ing. Axel Pachulski verwendeten Reaktor nachempfunden.^[3] Der Versuchsaufbau sowie die Anordnung der Katalysatorschüttungen sind in Abschnitt 3.3.2 beschrieben.

4.3.1 Scale-Up Messungen an Schalenkatalysatoren

In der folgenden Abbildung 4.47 ist die mit einer Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) ermittelte Palladium- und Silberverteilung über den Querschnitt des zylindrischen Katalysatorformlings des Pd-Ag-Referenzkatalysators Y41719 dargestellt.

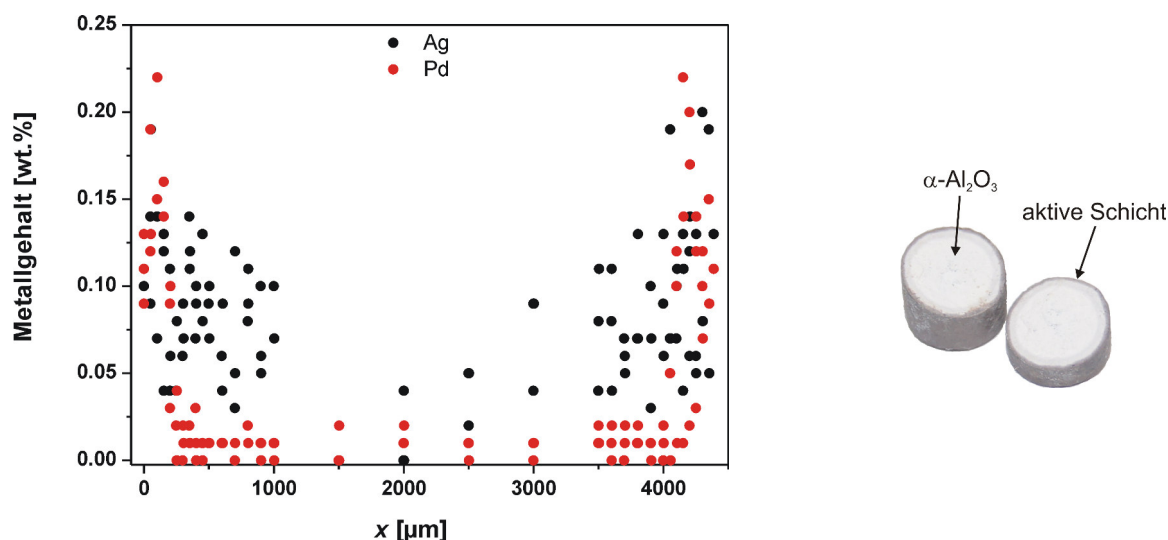


Abbildung 4.47: ESMA Profil der Elementverteilung von Pd und Ag im Referenzschalenkatalysator Y41719^[3] (links) sowie aufgeschnittener Schalenkatalysator (rechts).

Es ist deutlich zu erkennen, dass sich ein Großteil des Palladiums in einer Randschicht von ca. 400 μm des Katalysatorpellets befindet. Die Verteilung von Silber ist im Gegensatz zu Palladium über den Querschnitt des Katalysatorpellets deutlich breiter. In Abbildung 4.48 sind die Selektivitäten der Pd-Pt-Bi/Al₂O₃ und Pd-Ag-Mn/Al₂O₃ Schalenkatalysatoren aus den Selektivitäts-Umsatz-Messungen bei 40°C und 10 bar im Mehrbettrohrreaktor dargestellt. Alle Selektivitäten beziehen sich auf einen Vergleichsumsatz von 70%. Die Palladiumbeladung aller Schalenkatalysatoren beträgt 0.035 wt.% (350 ppm). Die Metallgehalte an Silber, Mangan, Platin und Bismut wurden entsprechend der Metallverhältnisse der Trägerkatalysatoren angeglichen.

Im Vergleich zum Pd-Ag/Al₂O₃ Referenzkatalysator besitzen die in dieser Arbeit entwickelten Katalysatorsysteme bei gleichem Acetylenumsatz geringere Ethylenselektivitäten (Abbildung 4.48). Für Pd-Ag/Al₂O₃ wurde bei 40°C und 10 bar eine Ethylenselektivität von 80% erreicht. Die Selektivität zu Ethan und den Butenen beträgt 4% bzw. 15%. Die Pd-Pt-Bi/Al₂O₃-Katalysatoren besitzen analog zu den Aktivitätsmessungen der Trägerkatalysatoren etwas geringere Ethylenselektivitäten als die Pd-Ag-Mn-Systeme. Sowohl für die Pd-Pt-Bi/Al₂O₃-Katalysatoren als auch für Pd-Ag-Mn/Al₂O₃ zeigen unterschiedliche Beladungen der jeweiligen Zweit- und Drittmetalle keinen nennenswerten Einfluss auf die Produktselektivitäten.

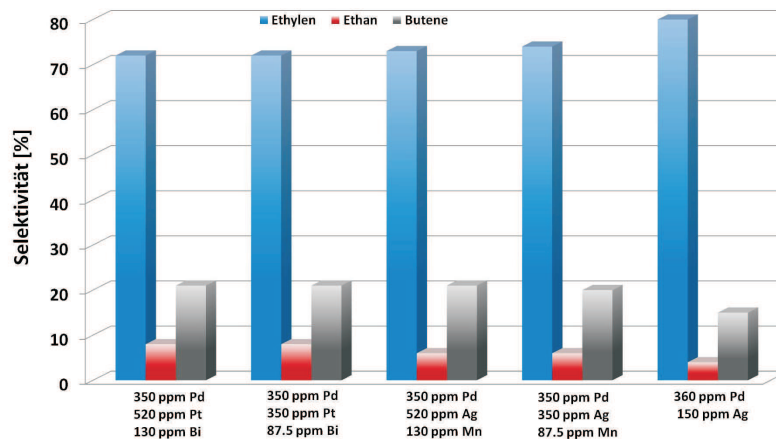
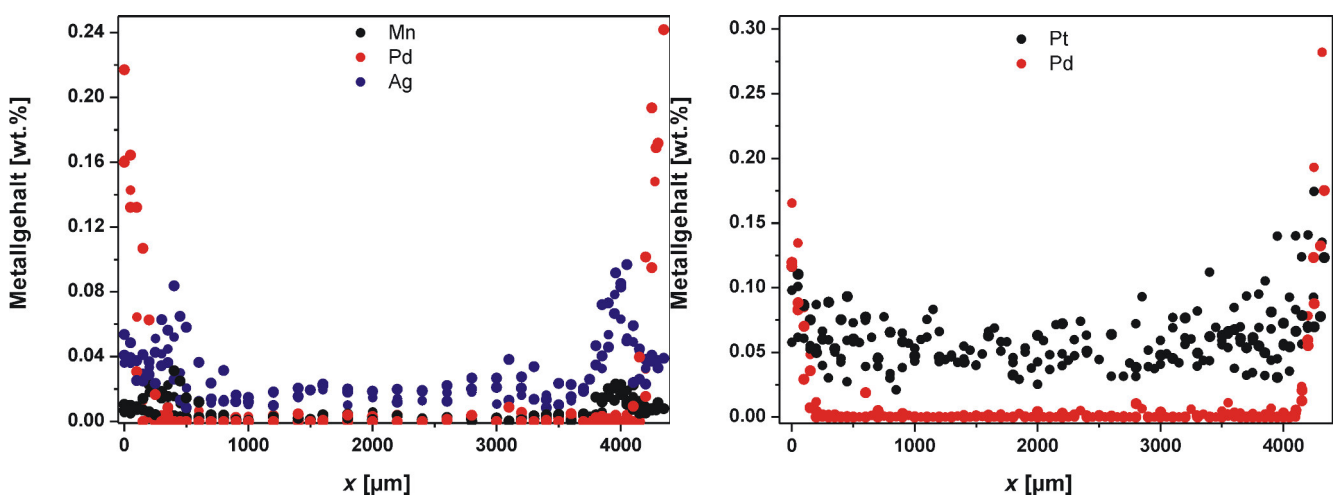


Abbildung 4.48: Vergleich der Schalenkatalysatoren Pd-Ag-Mn sowie Pd-Pt-Bi mit dem Pd-Ag Referenzkatalysator Y41709 bei einem Acetylenumsatz von 70% bei 40°C und 10 bar im Rohrreaktor MR4.

In Abbildung 4.49 sind ESMA-Profile der beiden niedrigbeladenen Pd-Ag-Mn/Al₂O₃ (Y43136) und Pd-Pt-Bi/Al₂O₃ (Y43139) (je 350 ppm Ag bzw. Pt, je 87.5 ppm Mn bzw. Bi) Katalysatoren dargestellt. Für Pd-Ag-Mn/Al₂O₃ ist sehr gut zu erkennen, dass alle drei Metalle hauptsächlich in der Randschicht des Katalysatorpellets konzentriert sind. Analog zum ESMA-Profil des Pd-Ag/Al₂O₃ Referenzkatalysators ist auch hier zu erkennen, dass die Verteilung von Palladium über den Pelletquerschnitt sehr schmal, die von Silber dagegen deutlich breiter ist. Mangan kann über den ganzen Katalysatorpellet gefunden werden. Im Pd-Pt-Bi/Al₂O₃-Katalysator wird ebenfalls eine sehr schmale Pd-Verteilung nachgewiesen. Im Gegensatz dazu wird Platin in relativ großen Anteilen über den gesamten Pelletquerschnitt gefunden. Aufgrund der niedrigen Beladung konnte Bismut nicht detektiert werden.



Die ESMA-Daten liefern erste mögliche Erklärungen für die geringeren Ethylenselektivitäten der Pd-Ag-Mn- und Pd-Pt-Bi-Katalysatoren im Vergleich zu Y41704 (tail-end Katalysator). Vor allem Platin ist über den gesamten Katalysatorpellet verteilt, befindet sich also nicht ausschließlich in der katalytischen Randschicht, wodurch eine Verdünnung der Palladiumoberfläche der Pd-Pt-Bi-Katalysatoren im Vergleich zu Pd-Ag verringert sein kann. Dies wiederum führt dazu, dass größere Pd-Ensembles an der Katalysatoroberfläche vorliegen und somit unselektive Reaktionspfade zu Ethan und den C₄-Kohlenwasserstoffverbindungen weiterhin katalysiert werden. Die hier untersuchten Schalenkatalysatoren besitzen aufgrund ihres hohen Silberanteils mehr front-end Charakter, als der Referenzkatalysator Y41704 (siehe Abschnitt 3.2.3). Bereits in der Doktorarbeit von Axel Pachulski wurde darauf hingewiesen, dass der Verdünnungsgrad der Palladiumoberfläche mit Silber im tail-end Katalysator Y41719 (bzw. Y41704) mit 83% sehr viel größer ist, als für den front-end Katalysator Y41735 (11%).^[3] Aufgrund der niedrigen Metallbeladungen und der hohen Dispersitäten ist davon auszugehen, dass vor allem im front-end Katalysator bzw. in den hier getesteten Schalenkatalysatoren neben Pd-Ag- bzw. Pd-Pt-Legierungen auch Silber- und Platinkristallite an der Katalysatoroberfläche vorliegen, die nicht mit Palladiumpartikeln in Kontakt sind. Anhand von XPS-Analysen konnten Silberanreicherungen für Y41719 und eine Silberverarmung der Katalysatoroberfläche in Y41735 in der Doktorarbeit von Axel Pachulski nachgewiesen werden.^[3]

Die Aktivität der neu entwickelten Schalenkatalysatoren ist über den gesamten Umsatz- bzw. Verweilzeitbereich deutlich höher als die der beiden tail-end und front-end Referenzsysteme. In Abbildung 4.50 sind die Acetylenumsätze als Funktion der modifizierten Verweilzeit $W/F_{C_2H_2}^0$ dargestellt. Ein Vergleich zwischen den beiden Referenzkatalysatoren macht deutlich, dass die Aktivität des front-end Katalysators etwas geringer ist, als die des tail-end Katalysators, was auf die geringere Silberbeladung zurückgeführt werden kann. Der selbe Trend zeichnet sich auch für die Pd-Ag-Mn- und Pd-Pt-Bi-Katalysatoren ab. Mit geringerer Beladung an Zweit- und Drittmittel steigt die Aktivität gegenüber des höher beladenen Systems an. Bei einer Verweilzeit von 900 gh/mol erreicht Pd-Ag-Mn/Al₂O₃ (350 ppm Pd, 350 ppm Ag und 87.5 ppm Mn) einen nahezu vollständigen Acetylenumsatz bei 40°C und 10 bar. Der Umsatz der beiden Referenzsysteme Y41735 und Y41704 liegt bei 60%, respektive 70%. Die aus den höheren Aktivitäten resultierenden gesteigerten Ethylenausbeuten bei gleicher Verweilzeit der neu entwickelten Katalysatoren sind ebenfalls in Abbildung 4.50 gezeigt. Hier wird vor allem das Potential des niedrig beladenen Pd-Ag-Mn-Katalysators deutlich, der im mittleren Verweilzeitbereich höhere Ethylenausbeuten erzielt als der front-end Katalysator mit gleicher Palladiumbeladung oder auch der tail-end Katalysator, der speziell auf diese Reaktionsbedingungen abgestimmt wurde.

Die Aktivitäts- und Selektivitätsergebnisse der Pd-Eu- und Pd-Y-Schalenkatalysatoren zeigen einen vergleichbaren Trend wie die trimetallischen Palladiumkatalysatoren (Abbildung 4.51).

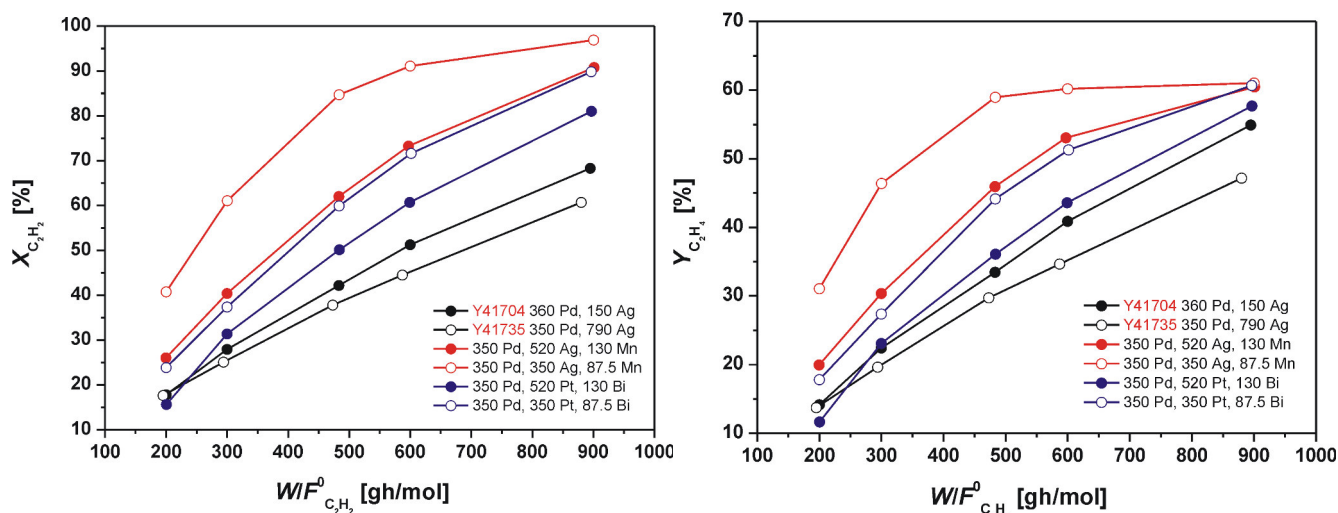


Abbildung 4.50: Aktivitäten (links) und Ethylenausbeuten (rechts) der neu entwickelten Pd-Ag-Mn- und Pd-Pt-Bi-Schalenkatalysatoren im Vergleich zu etablierten front-end (Y41735) und tail-end (Y41704) Pd-Ag-Schalenkatalysatoren.

Bei einem Vergleichsumsatz von 70% besitzen die Pd-Seltenerdmetallkatalysatoren geringere Ethylenselektivitäten als der Pd-Ag-Referenzkatalysator für tail-end Hydrierungen. Auch ist hier wieder zu beobachten, dass mit sinkender Beladung an Europium und Yttrium die Selektivität zu Ethylen ansteigt. Gleichzeitig nimmt die Selektivität zu Ethan deutlich ab. Die C_4 -Selektivitäten werden durch die Promotierung mit Europium und Yttrium sowie bei unterschiedlicher Metallbeladung kaum verändert. Analog zu den Trägerkatalysatoren besitzen die Pd-Eu-Katalysatoren im Vergleich zu den Pd-Y-Katalysatoren bei gleicher Metallbeladung eine geringere Ethylenselektivität. DRIFTS-Messungen an den Trägerkatalysatoren haben keine Hinweise auf einen Ensemble- oder einen Ligandeneffekt der Seltenerdmetalle und Yttrium auf Palladium geliefert. Im Gegensatz zu den Trägerkatalysatoren, bei denen Ethan das Hauptprodukt der Acetylenhydrierung war, weisen die Schalenkatalysatoren dagegen sehr hohe Ethylenselektivitäten auf, obwohl die Metallverhältnisse aus den Trägerkatalysatoren (Pd:Eu bzw. Pd:Y = 1:4) für die Schalenkatalysatoren teilweise übernommen wurden (350 ppm Pd, 87.5 ppm Eu, Y). Eingangs wurde bereits darauf hingewiesen, dass für Schalenkatalysatoren generell höhere Selektivitäten im Vergleich zu den entsprechenden Trägerkatalysatoren zu erwarten sind. Bei Katalysatoren, die vollständig mit Aktivkomponenten getränkt wurden und keine strukturellen sowie thermodynamischen Einflüsse auf die Selektivität vorliegen, können Neben- und Parallelreaktion weiter ungehindert ablaufen, solange sich die Reaktanden in den Katalysatorporen und dort in Kontakt mit Aktivzentren befinden. Auf das System der Acetylenhydrierung übertragen, bedeutet dies, dass gebildetes Ethylen entweder durch Desorption-Readsorption weiter in Ethan umgesetzt wird, oder aber ohne Desorption an den Aktivzentren zu Ethan reagiert. Gegen die Route der Ethanbildung über Desorption-Readsorption sprechen einerseits Arbeiten von AL AMMAR und WEBB, die mit Hilfe von ^{14}C -Isotopenmarkierungen keine Readsorption von Ethylen an Pd/SiO₂

beobachten konnten.^[73] Andererseits sind in den Schalenkatalysatoren die Aktivkomponenten hauptsächlich in einer sehr schmalen Randschicht des Katalysatorformlings zu finden, so dass bei einer Diffusion der Moleküle durch den Pellet nur wenige Aktivzentren für Weiterreaktionen vorliegen.

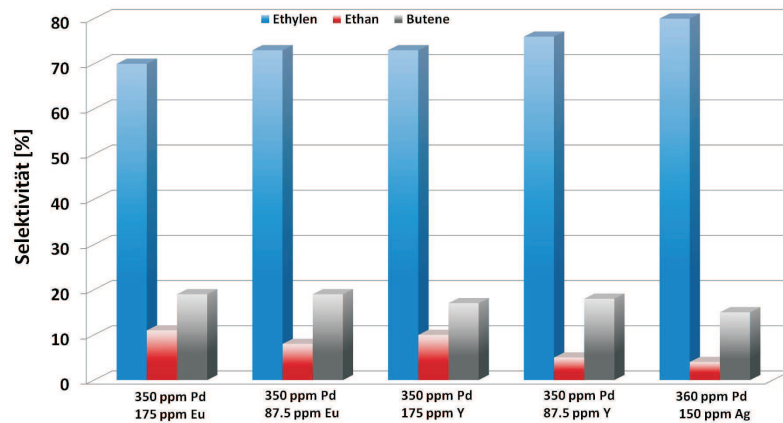


Abbildung 4.51: Vergleich der Schalenkatalysatoren Pd-Y sowie Pd-Eu mit dem Pd-Ag-Referenzkatalysator Y41709 bei einem Acetylenumsatz von 70% bei 40°C und 10 bar im Rohrreaktor MR4.

Die Aktivitäten der Pd-Eu-, Pd-Y- und Pd-Er-Katalysatoren ist über den beobachteten Umsatzbereich im Vergleich zu den beiden front-end und tail-end Schalenkatalysatoren sowie auch zu den Pd-Ag-Mn- und Pd-Pt-Bi-Systemen deutlich höher (siehe Abbildung 4.52).

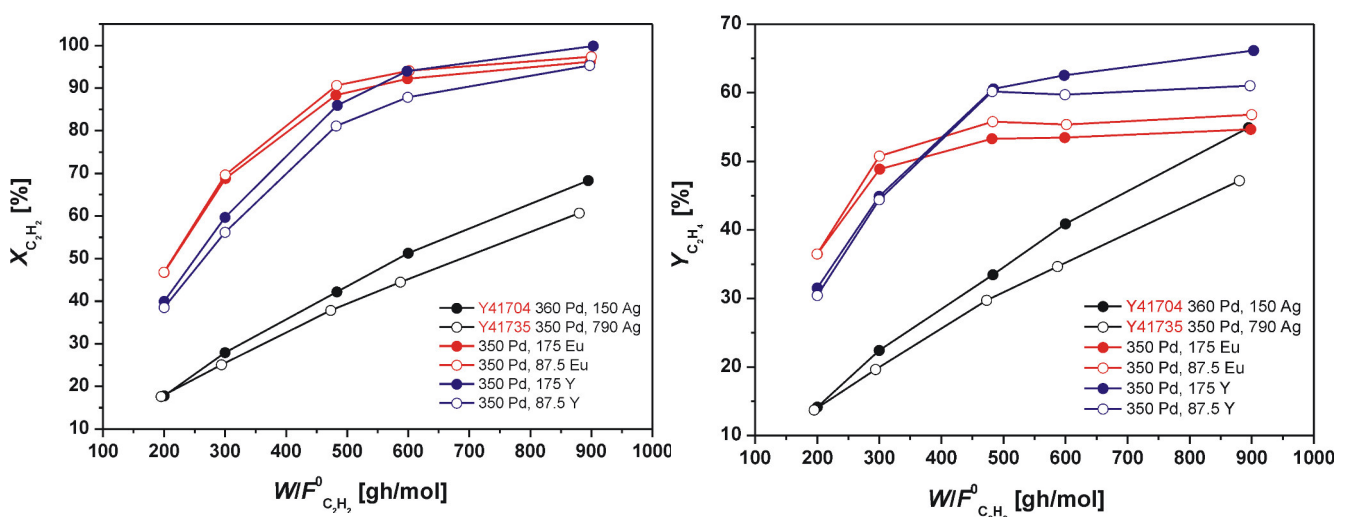


Abbildung 4.52: Aktivitäten (links) und Ethylenausbeuten (rechts) der neu entwickelten Pd-Eu- und Pd-Y-Schalenkatalysatoren im Vergleich zu etablierten front-end (Y41735) und tail-end (Y41704) Pd-Ag-Schalenkatalysatoren.

Bei einer Verweilzeit von 900 gh/mol wurde von allen Katalysatoren ein nahezu vollständiger Acetylenumsatz erreicht. Somit werden auch hier bei gleicher Verweilzeit von den neuartigen

Schalenkatalysatoren höhere Ethylenausbeuten erzielt. Für die Pd-Eu- und Pd-Y-Katalysatoren liegen keine ESMA-Daten vor, so dass keine konkrete Aussage über eine Verdünnung der Palladiumoberfläche getroffen werden kann. Die hohen Aktivitäten liefern allerdings einen Hinweis darauf.

4.4 SCILL-Schalenkatalysatoren

Die in den vorherigen Kapiteln vorgestellte Entwicklung neuer Schalenkatalysatoren für die selektive tail-end Hydrierung von Acetylen stellt eine Möglichkeit dar, gezielt die Ethylenselectivität zu beeinflussen. Ein weiterer Ansatz, der in dieser Arbeit verfolgt wurde, ist die Herstellung von SCILL-Katalysatoren, ausgehend von den etablierten Pd-Ag-Katalysatorsystemen des Industriepartners. Dazu wurden sowohl der front-end als auch der tail-end Schalenkatalysator mit zwei unterschiedlichen Ionischen Flüssigkeiten beschichtet und in zwei verschiedenen Versuchsreihen getestet. Zunächst wurde der Einfluss variierender IL-Beladungen auf die Katalysatoraktivität in einem Temperaturbereich zwischen 40°C und 80°C in einem Monolinereaktor untersucht (siehe Abschnitt 3.3.3).^[148] Anschließend wurden Selektivität-Umsatz-Diagramme im Rohrreaktor MR4 bei einer konstanten Reaktortemperatur von 40°C aufgenommen, um so Selektivitätsänderungen bei gleichem Acetylenumsatz vergleichen zu können.

In den Abbildungen 4.53 und 4.54 sind die aus den Aktivitätsmessungen im Monolinereaktor resultierenden Acetylenumsätze der beiden tail-end und front-end Schalenkatalysatoren mit jeweils variierender Beladung an [BMIM][DCA] und [DMIM][MeHPO₃] dargestellt. Für die unbeschichteten Schalenkatalysatoren sind die gemittelten Acetylenumsätze aus vier (Y41719) bzw. drei (Y41735) Referenzmessungen sowie der daraus bestimmten Standardabweichungen angegeben. Sowohl für die unbeschichteten als auch für die SCILL-Katalysatoren steigt der Acetylenumsatz mit steigender Temperatur deutlich an. Dies wird für eine Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten nach Arrhenius auch erwartet. Für die beiden [BMIM][DCA]- und [DMIM][MeHPO₃] SCILL-Systeme ist zu erkennen, dass die Ionischen Flüssigkeiten einen deutlichen Einfluss auf den Acetylenumsatz des jeweiligen Schalenkatalysators besitzen.

Für alle vier SCILL-Systeme sinkt der Acetylenumsatz durch eine Beschichtung des Pd-Ag-Schalenkatalysators mit einer Ionischen Flüssigkeit. Allerdings zeigen sich für den front-end Katalysator mit hoher Silberbeladung (Y41735) unabhängig von der Ionischen Flüssigkeit nur geringe Unterschiede mit steigender IL-Beladung. Im Gegensatz dazu wird für den tail-end Katalysator ein größerer Einfluss der IL-Beladung auf den Acetylenumsatz beobachtet. Ein Ansatz, den Umsatzrückgang der SCILL-Katalysatoren zu erklären, liefern die unterschiedlichen Löslichkeiten von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen in den IL-Filmen an der Katalysatoroberfläche. ¹H-NMR-Messungen von DYSON et al. zeigen eine sehr niedrige Löslichkeit von H₂ in verschie-

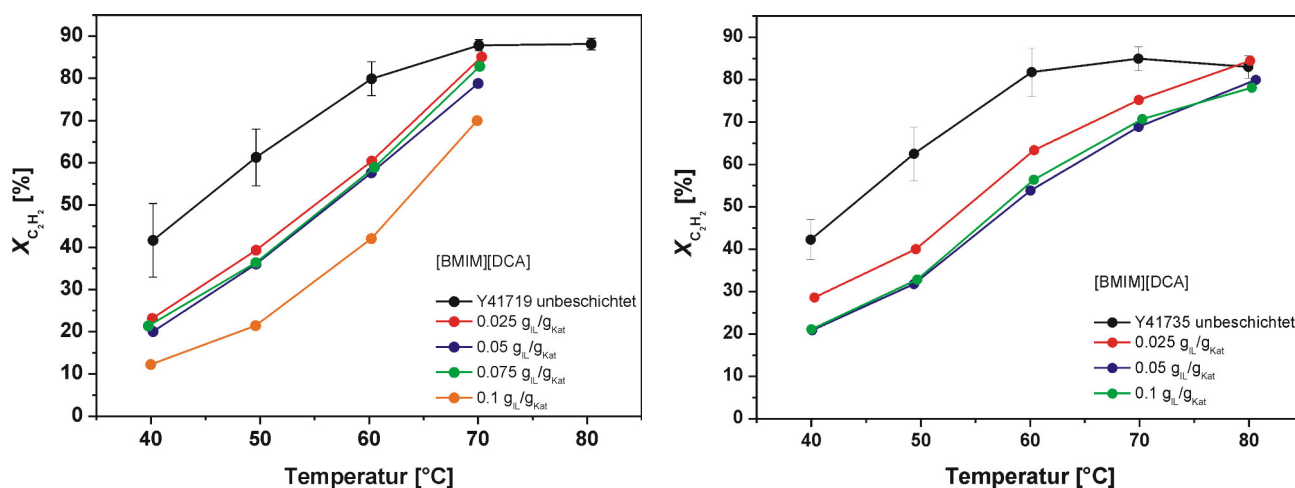


Abbildung 4.53: Einfluss der IL-Beladung von [BMIM][DCA] auf den Acetylenumsatz für den tail-end (Y41719, links) und den front-end (Y41735, rechts) Schalenkatalysator.

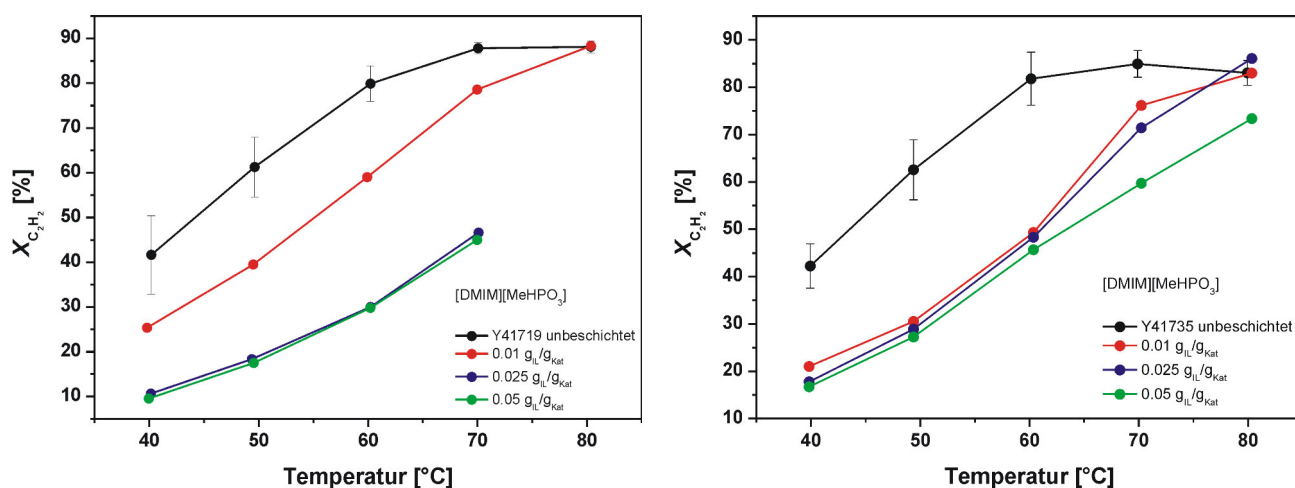


Abbildung 4.54: Einfluss der IL-Beladung von [DMIM][MeHPO₃] auf den Acetylenumsatz für den tail-end (Y41719, links) und den front-end (Y41735, rechts) Schalenkatalysator.

denen Ionischen Flüssigkeiten im Vergleich zu herkömmlichen organischen Lösungsmitteln wie z. B. Ethanol und Methanol.^[198] In Arbeiten von RUTA et al. zur Acetylenhydrierung an Pd-Nanopartikeln, die in Ionischen Flüssigkeiten stabilisiert wurden, können ebenfalls geringere Wasserstofflöslichkeiten im IL-Film nachgewiesen werden.^[10] Für Acetylen, Ethylen und Ethan wurde folgende Reihenfolge der Löslichkeit in [BMIM][PF₆] festgestellt: C₂H₂ > C₂H₄ > C₂H₆. Diese Beobachtung deckt sich ebenfalls mit Untersuchungen von LEE et al.,^[20] die für ungesättigte Kohlenwasserstoffe durchweg höhere Löslichkeiten der Alkine als der korrespondierenden Olefine beobachten konnten. In SCILL-Katalysatoren werden zudem teilweise Komplexbildungen des Aktivmetalls durch die Anionen der Ionischen Flüssigkeiten beobachtet. In XPS-Untersuchungen von ARRAS et al. an Pd/SiO₂ SCILL-Katalysatoren für die Selektivhydrierung von Citral zu Citronellal konnten Pd²⁺-Spezies nachgewiesen werden, deren Bildung die Au-

toren auf eine Komplexierung von Palladium durch $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ Anionen der IL $[\text{BMIM}][\text{DCA}]$ zurückführen.^[157] Der geringe Einfluss der IL-Beladung auf die Aktivität des front-end Schalenkatalysators lässt vermuten, dass bedingt durch den hohen Silberanteil die Pd-Oberfläche relativ schnell durch eine Komplexierung der Aktivzentren abgesättigt ist und weiter steigende IL-Beladungen keinen nennenswerten Einfluss mehr besitzen. Dagegen spricht allerdings der von PACHULSKI^[3] bestimmte Verdünnungsgrad der Pd-Oberfläche des front-end Katalysators (siehe Abschnitt 4.3), der mit 11% nur sehr gering ist. Wird allerdings angenommen, dass aufgrund der geringen Pd-Verdünnung an der Katalysatoroberfläche große Pd-Ensembles vorliegen, kann die Komplexierung der Pd-Zentren aufgrund sterischer Hinderungen durch die Anionen und Kationen trotz steigender IL-Beladung stagnieren.

Ein direkter Vergleich der beiden Ionischen Flüssigkeiten auf die Katalysatoraktivität bei einer Beladung von $0.05 \text{ g}_{\text{IL}}/\text{g}_{\text{Kat}}$ ist in Abbildung 4.55 gezeigt. Hier wird deutlich, dass $[\text{DMIM}][\text{MeHPO}_3]$ einen stärker desaktivierenden Charakter besitzt als $[\text{BMIM}][\text{DCA}]$. LEE et al.^[20] konnten zeigen, dass mit steigender Anzahl an C-Atomen der Alkylseitenketten des Imidazoliumkations die Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen ansteigt. In der Dicyanamid-basierten IL $[\text{BMIM}][\text{DCA}]$ bestehen die beiden Alkylreste aus einer Butyl- sowie einer Methylgruppe, in $[\text{DMIM}][\text{MeHPO}_3]$ aus zwei Methylgruppen. Die stärkere Desaktivierung von $[\text{DMIM}][\text{MeHPO}_3]$ gegenüber $[\text{BMIM}][\text{DCA}]$ kann somit auf eine geringere Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe im IL-Film zurückgeführt werden. Die geringen Unterschiede im front-end Katalysator im Vergleich zum tail-end Katalysator führen zu dem Schluss, dass neben der Löslichkeit der Reaktanden im IL-Film, die unabhängig vom Pd- und Ag-Gehalt sein sollte, auch co-katalytische Effekte bzw. Wechselwirkungen der Ionischen Flüssigkeit mit den Aktivzentren eine Rolle spielen und die Aktivität der untersuchten Katalysatoren beeinflussen.

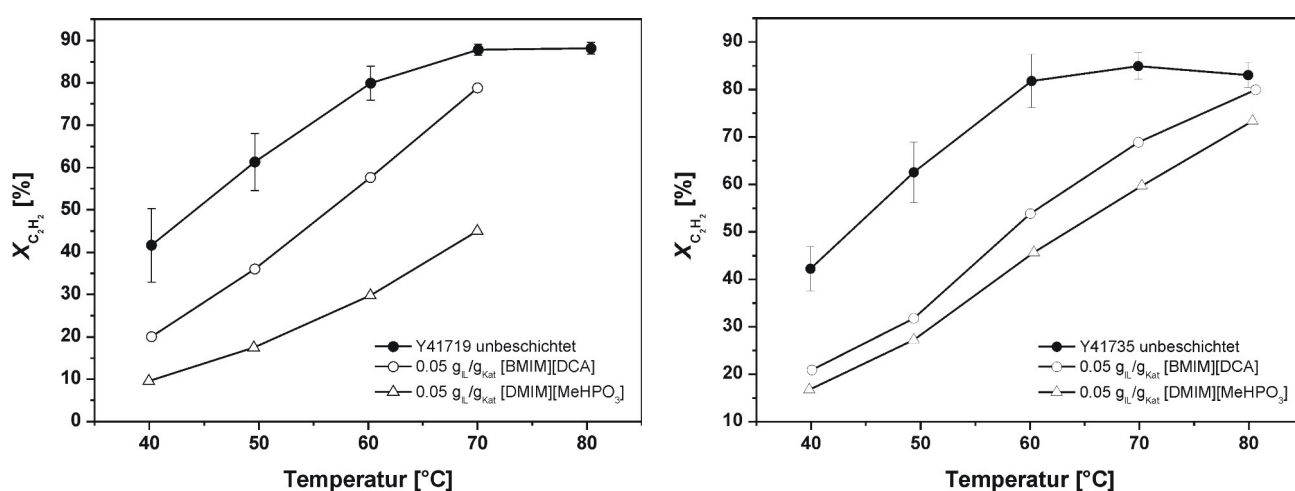


Abbildung 4.55: Vergleich der Aktivität des tail-end (links) und des front-end (rechts) Katalysators bei einer IL-Beladung von je $0.05 \text{ g}_{\text{IL}}/\text{g}_{\text{Kat}}$.

Aus den Messungen zur Temperaturabhängigkeit des Acetylenumsatzes der Katalysatoren können über die Arrhenius-Gleichung (36) die scheinbaren Aktivierungsenergien E_a der unbeschichteten sowie der SCILL-Katalysatoren bestimmt werden.

$$k = k_0 \cdot e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (36)$$

Die graphisch bestimmten scheinbaren Aktivierungsenergien der Schalenkatalysatoren aus der Auftragung der Umsatzgeschwindigkeit $r_{C_2H_2}$ gegen $1/T$ sind in Tabelle 4.18 aufgelistet.

Tabelle 4.18: Einfluss unterschiedlicher ILs auf die scheinbare Aktivierungsenergie des tail-end und des front-end Schalenkatalysators.

Katalysator	IL	Beladung [g _{IL} /g _{Kat}]	E_a [kJ/mol]
tail-end Y41719	ohne IL	–	19.4
	[BMIM][DCA]	0.025	41.0
		0.05	40.8
	[DMIM][MeHPO ₃]	0.025	43.9
		0.05	47.0
front-end Y41735	ohne IL	–	23.7
	[BMIM][DCA]	0.025	25.8
		0.05	30.9
	[DMIM][MeHPO ₃]	0.025	37.7
		0.05	38.3

Die scheinbare Aktivierungsenergie der unbeschichteten Pd-Ag-Schalenkatalysatoren liegen bei 19 kJ/mol (Y41719) und 23.7 kJ/mol. In der Literatur werden Werte zwischen 32 kJ/mol und 44 kJ/mol für die Acetylenhydrierung angegeben.^[99, 120, 122] Die Abweichungen zu den in dieser Arbeit bestimmten Werten können durch die unterschiedliche Natur des Katalysators, die Metallzusammensetzungen sowie unterschiedliche Reaktionsbedingungen erklärt werden. Die Umsatzgeschwindigkeit $r_{C_2H_2}$ von Acetylen nimmt im Vergleich zu den unbeschichteten Schalenkatalysatoren mit steigender IL-Beladung deutlich ab. Aus Tabelle 4.18 ist zu entnehmen, dass sich die scheinbaren Aktivierungsenergien der SCILL-Katalysatoren im Vergleich zum Referenzsystem Y41719 nahezu verdoppeln, für den front-end Katalysator nimmt die Aktivierungsenergie um ca. 5 - 15 kJ/mol zu. Dies kann auf Änderungen von Adsorptionseigenschaften der Edukte und Produkte an der Katalysatoroberfläche hindeuten, die für den tail-end Katalysator stärker ausgeprägt zu sein scheinen. Da die Aktivierungsenergien aber über eine integrale Umsatzgeschwindigkeit von Acetylen über den gesamten Rohrreaktor bestimmt wurden, reprä-

sentieren sie nicht die wahren Aktivierungsenergien bei niedrigen Acetylenumsätzen, sondern hängen maßgeblich von der Temperatur sowie von einer oder mehreren Adsorptionskonstanten ab.^[11] Somit können aus den in dieser Arbeit bestimmten scheinbaren Aktivierungsenergien keine Rückschlüsse darauf gezogen werden, ob die Hydrierung an den SCILL-Katalysatoren durch Stofftransport gehemmt wird oder im Bereich der kinetischen Kontrolle abläuft.

Die Variante des Monolineraktors bietet den Vorteil, dass relativ geringe Mengen an Schalenkatalysator verwendet werden können, was die Beschichtung der Katalysatorpellets mit Ionischer Flüssigkeit über Incipient Wetness ermöglicht. Ein entscheidender Nachteil dieser Methode ist allerdings die schlechte Reproduzierbarkeit der gemessenen Umsätze und Selektivitäten. Bereits mit einer Lupe waren ungleichmäßige Beschichtungen der Katalysatorpellets sichtbar, die durch mechanische Instabilität der Beschichtung und somit durch Abrieb bei Transport und Lagerung der Pellets erklärt werden können.^[148] Dadurch wird bei nur 13 Pellets für die Aktivitätsmessungen die Schwankungsbreite so groß, dass nur generelle Trends in der Katalysatoraktivität und Selektivität der SCILL-Katalysatoren beschrieben und beurteilt werden können. So wurde für den front-end Katalysator Y41735 hauptsächlich ein Einfluss der IL auf die C₄-Selektivität, für den tail-end Katalysator Y41719 eine abnehmende Ethanselektivität mit steigender IL-Beladung beobachtet. Um verlässliche Aussagen bezüglich der Produktselektivität der SCILL-Katalysatoren im Vergleich zu den unbeschichteten Referenzsystemen treffen zu können, wurden Selektivitäts-Umsatz-Diagramme in Scale-Up Versuchen im Mehrbettrohrreaktor MR4 bei 40°C durchgeführt. Die erforderlichen Mengen an mit Ionischen Flüssigkeiten beschichteten Schalenkatalysatoren wurden jeweils im 50 g-Maßstab durch Gusstränkung beim Industriepartner hergestellt.

In den Abbildungen 4.56 und 4.57 sind die Acetylenumsätze der SCILL-Katalysatoren im Vergleich zum jeweiligen unbeschichteten Referenzkatalysator in Abhängigkeit der modifizierten Verweilzeit $W/F_{C_2H_2}^0$ dargestellt. Analog zu den Messungen im Monolinerreaktor MR5 sinken für den tail-end sowie den front-end Katalysator die Acetylenumsätze mit steigender IL-Beladung. Der Einfluss steigender Beladungen auf den Acetylenumsatz ist für den tail-end Katalysator deutlicher ausgeprägt als für den front-end Katalysator. Die Beobachtungen aus den Vorversuchen zur Katalysatoraktivität im MR5 können somit auf die Scale-Up Messungen übertragen werden.

Aufgrund der starken Desaktivierung der SCILL-Katalysatoren durch die Ionischen Flüssigkeiten ist kein Vergleich der Produktselektivitäten bei einem Referenzumsatz von 70% möglich. Um dennoch eine gewisse Vergleichbarkeit der SCILL-Katalysatoren zu gewährleisten, wurden die Selektivitäten bei einer Verweilzeit von 483 gh/mol gegeneinander aufgetragen. In Tabelle 4.19 sind die jeweiligen IL-Schichtdicken der SCILL-Katalysatoren zu finden, die nach Gleichung (7) und (8) (Abschnitt 2.4) berechnet wurden.

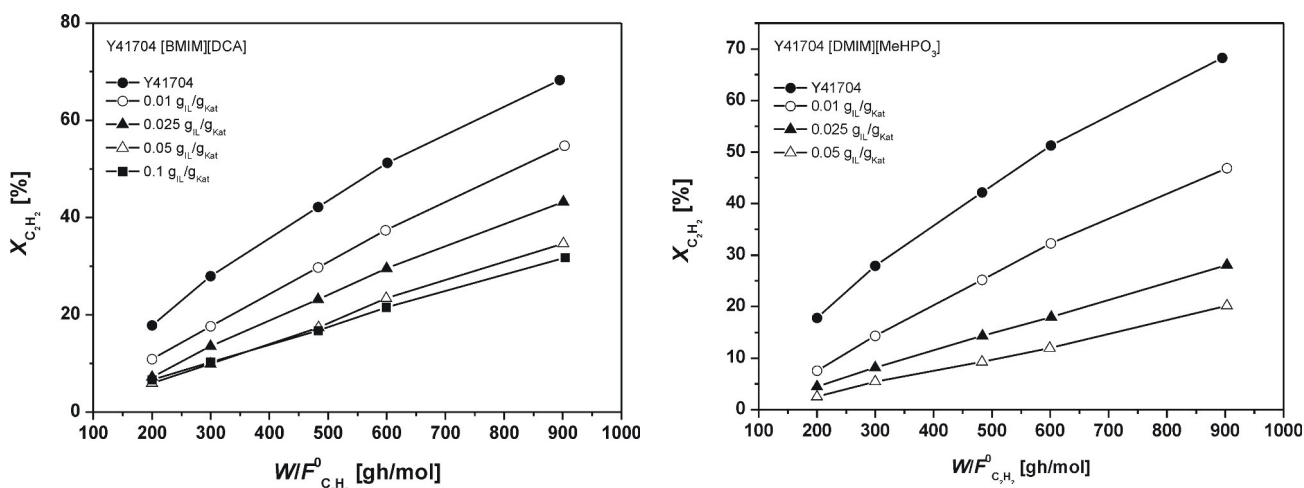


Abbildung 4.56: Vergleich der Katalysatoraktivität von Y41704 in Abhängigkeit der IL-Beladung an [BMIM][DCA] (links) und [DMIM][MeHPO₃] (rechts) als Funktion der Verweilzeit bei 40°C und 10 bar im Rohrreaktor MR4.

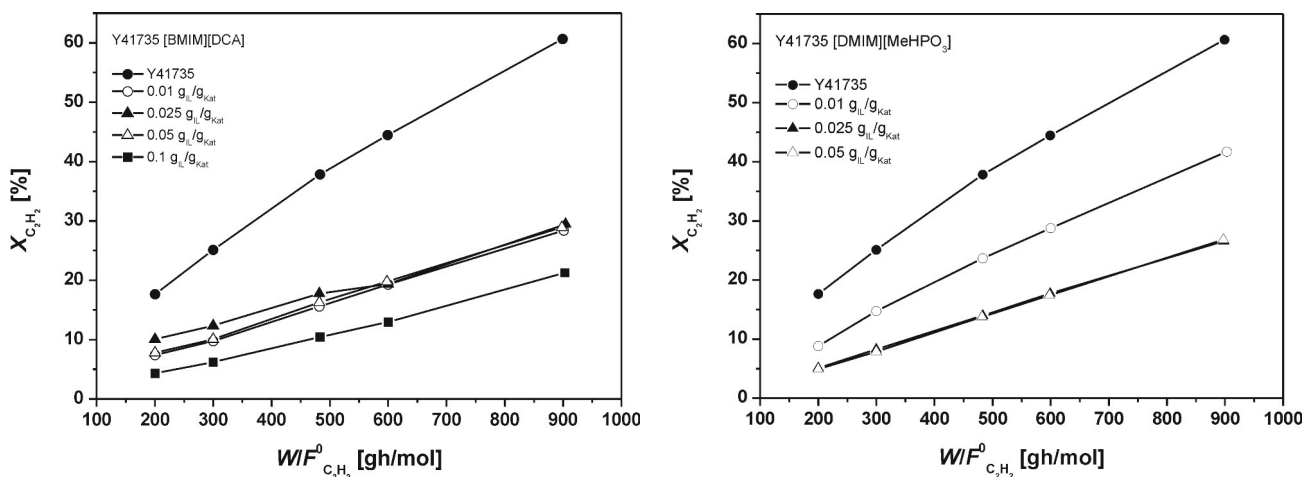


Abbildung 4.57: Vergleich der Katalysatoraktivität von Y41735 in Abhängigkeit der IL-Beladung an [BMIM][DCA] (links) und [DMIM][MeHPO₃] (rechts) als Funktion der Verweilzeit bei 40°C und 10 bar im Rohrreaktor MR4.

Aus Tabelle 4.19 ist zu entnehmen, dass mit steigender IL-Beladung die Dicke des IL-Films an der Katalysatoroberfläche ansteigt. Für niedrige IL-Beladungen werden sehr kleine Schichtdicken unter 2 nm berechnet, die in der Größenordnung einer Monolage der IL liegt. Für diese SCILL-Katalysatoren wird angenommen, dass die Katalysatoroberfläche nicht mehr vollständig von einer IL-Schicht bedeckt ist.^[8]

In Abbildung 4.58 sind die Ethylen-, Ethan- und C₄-Selektivitäten für die tail-end SCILL-Katalysatoren im Vergleich zum unbeschichteten Referenzkatalysator Y41704 aufgetragen. Sowohl für eine Beschichtung mit [BMIM][DCA] als auch mit [DMIM][MeHPO₃] nimmt mit steigender IL-Beladung die Ethylenselektivität im Vergleich zum unbeschichteten Katalysator zu. Im Falle einer Beschichtung mit [BMIM][DCA] ist eine signifikante Abnahme der Ethanselek-

Tabelle 4.19: Berechnete Schichtdicken der für die Scale-Up Messungen hergestellten SCILL-Katalysatoren.

Katalysator	IL	Beladung [$\text{g}_{\text{IL}}/\text{g}_{\text{Kat}}$]	$s_{\text{IL-Film}}$ [nm]
Y41704	[BMIM][DCA]	0.01	0.8
		0.025	1.9
		0.05	3.8
	[DMIM][MeHPO ₃]	0.1	7.8
		0.01	0.7
		0.025	1.7
Y41735	[BMIM][DCA]	0.05	3.4
		0.01	1.3
		0.025	3.3
	[DMIM][MeHPO ₃]	0.05	6.7
		0.1	13.9
		0.01	1.0
	[DMIM][MeHPO ₃]	0.025	3.0
		0.05	6.0

tivität zu beobachten, die C₄-Selektivität wird von den Ionischen Flüssigkeiten kaum beeinflusst. Für die [DMIM][MeHPO₃] SCILL-Katalysatoren von Y41704 ist eine leichte Abnahme der C₄-Selektivität mit steigender IL-Beladung zu beobachten. Werden geringere Löslichkeiten von Ethylen und Ethan in den Ionischen Flüssigkeiten im Vergleich zu Acetylen angenommen, wird die Desorption von Ethylen, das durch die Hydrierung von Acetylen gebildet wurde, begünstigt und die Weiterreaktion zu Ethan inhibiert.^[11] Der Trend der sinkenden Ethanselektivitäten aus den Messungen am tail-end SCILL-System im Monolinereaktor konnten somit in den Scale-Up Messungen im Mehrbettrohrreaktor bestätigt werden.

Im Gegensatz zum tail-end Katalysator zeigt der front-end Katalysator keinen eindeutigen Trend der IL-Beladung auf die einzelnen Produktselektivitäten, insbesondere für die [BMIM][DCA] Y41735 SCILL-Systeme. Nur bei Beladungen von 0.025 und 0.05 $\text{g}_{\text{IL}}/\text{g}_{\text{Kat}}$ werden mit 84% und 82% höhere Ethylenselektivitäten als für den unbeschichteten front-end Katalysator (79%) erreicht. Für [DMIM][MeHPO₃] wird ein leichter Anstieg der Ethylenselektivität beobachtet.

Aus den Aktivitätsmessungen können vor allem für die front-end SCILL-Katalysatoren Stofftransportlimitierungen ausgeschlossen werden, da mit steigender IL-Beladung und zunehmender Schichtdicke des IL-Films kein nennenswerter Einfluss auf die Aktivität der Katalysatoren und damit auf den Acetylenumsatz beobachtet werden können. Gleichzeitig kann aus den

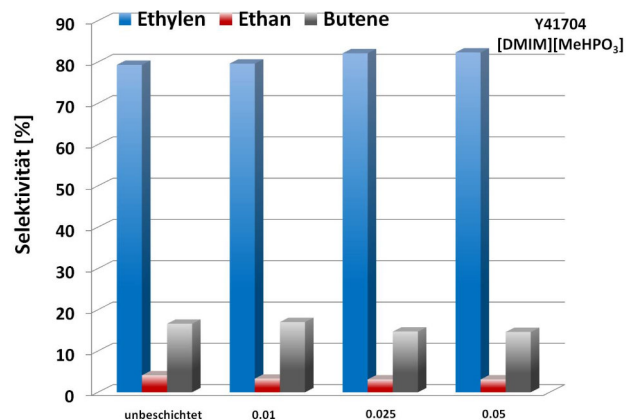
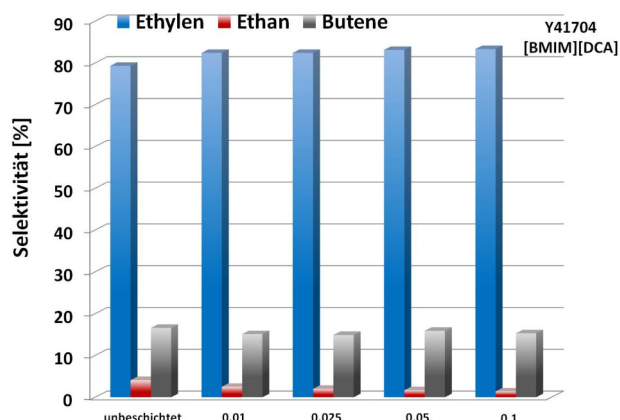


Abbildung 4.58: Produktselektivitäten von Y41704 in Abhängigkeit der IL-Beladung an [BMIM][DCA] (links) und [DMIM][MeHPO₃] (rechts) bei einer Verweilzeit von 483 gh/mol, 40°C und 10 bar im Rohrreaktor MR4.

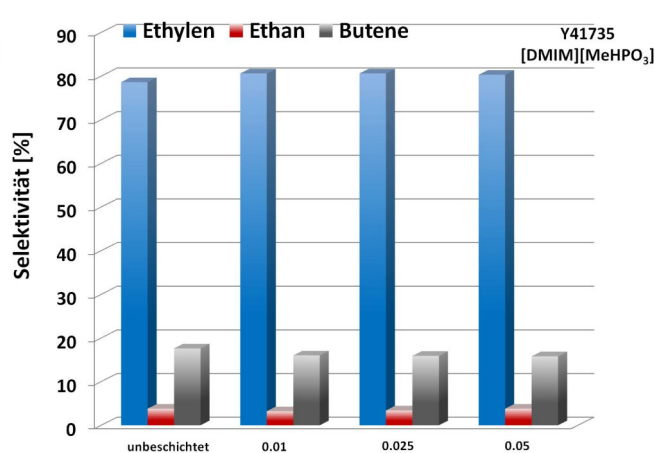
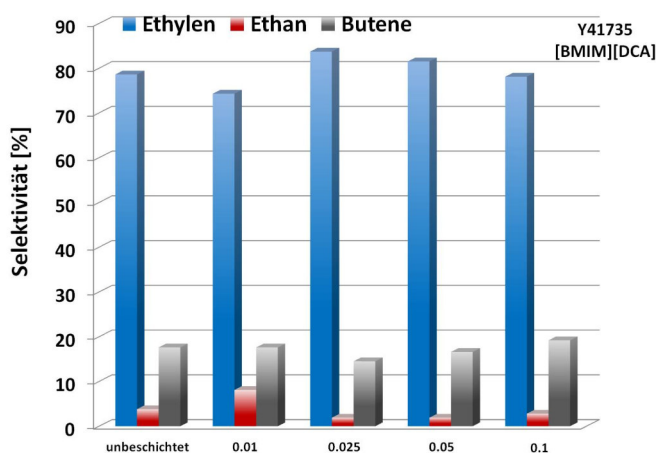


Abbildung 4.59: Produktselektivitäten von Y41735 in Abhängigkeit der IL-Beladung an [BMIM][DCA] (links) und [DMIM][MeHPO₃] (rechts) als Funktion der Verweilzeit von 483 gh/mol, 40°C und 10 bar im Rohrreaktor MR4.

Unregelmäßigkeiten in den Selektivitäten zu Ethylen sowie den Nebenprodukten Ethan und C₄-Kohlenwasserstoffe für die [BMIM][DCA] Y41735 SCILL-Katalysatoren davon ausgegangen werden, dass kein regelmäßiger IL-Film an der Katalysatoroberfläche vorliegt und die Aktivzentren nicht vollständig von der Ionischen Flüssigkeit bedeckt sind.

Anhand von TEM-Aufnahmen wurde versucht für einen SCILL-Katalysator (Y41719) mit einer IL-Beladung von 0.025 g_{IL}/g_{Kat} [BMIM][DCA] den IL-Film an der Katalysatoroberfläche zu visualisieren. Die TEM-Bilder der unbeschichteten Referenz sowie des SCILL-Katalysators sind in den Abbildungen 4.60 und 4.61 gezeigt.

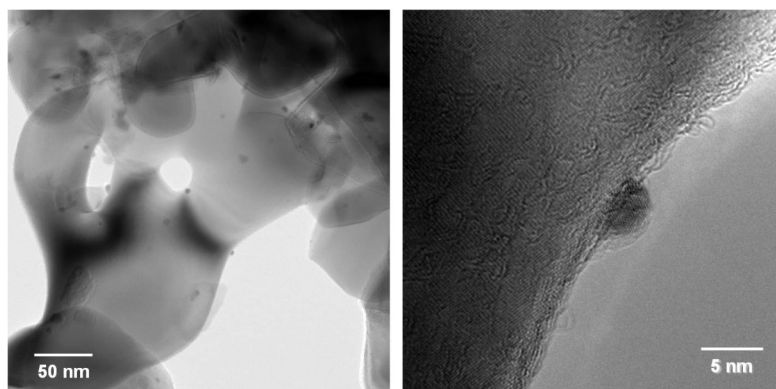


Abbildung 4.60: TEM- Bilder des Schalenkatalysators Y41719-Referenz.

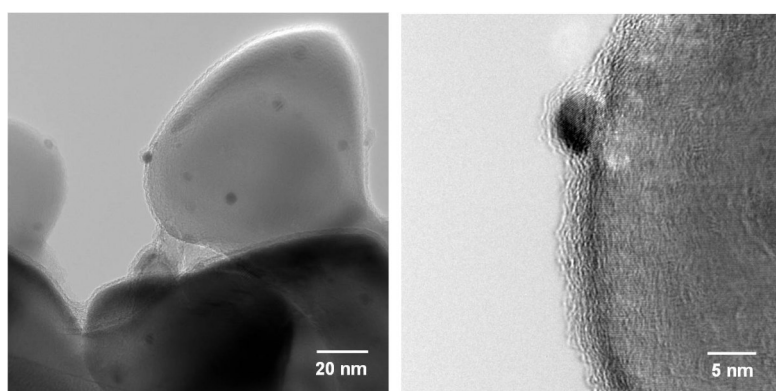


Abbildung 4.61: TEM- Bilder des Schalenkatalysators Y41719-Referenz mit einer IL-Beladung von $0.025 \text{ g}_{\text{IL}}/\text{g}_{\text{Kat}}$ [BMIM][DCA].

In den TEM-Bildern sind keine signifikanten Unterschiede an den Pd-Ag-Partikeln zwischen dem unbeschichteten und dem mit IL beschichteten Schalenkatalysator zu erkennen. Ob dies auf eine unregelmäßige IL-Schicht an der Katalysatoroberfläche zurückzuführen ist, oder aber generell darauf, dass die IL-Schicht in TEM-Bildern nicht dargestellt werden kann, lässt sich an dieser Stelle nicht eindeutig feststellen.

Der mit $0.025 \text{ g}_{\text{IL}}/\text{g}_{\text{Kat}}$ [BMIM][DCA] beschichtete Y41719 SCILL-Katalysator wurde ebenfalls in in situ XPS-Messungen untersucht, um Erkenntnisse über den Oxidationszustand der Metallpartikel zu gewinnen. Dazu wurde zunächst die unbeschichtete Referenz bei RT unter UHV ($4.13 \cdot 10^{-7} \text{ bar}$) untersucht. Dabei lud sich allerdings die Katalysatoroberfläche aufgrund der isolierenden Eigenschaften des $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägers stark auf (Abbildung 4.62).

Es ist gut zu erkennen, dass die Al2p und Al2s Peaks um mehr als 600 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben wurden. In der XP-Spektroskopie werden mit Hilfe von Röntgenstrahlen innere Elektronen eines Atoms herausgeschlagen. Die resultierende kinetische Energie dieser

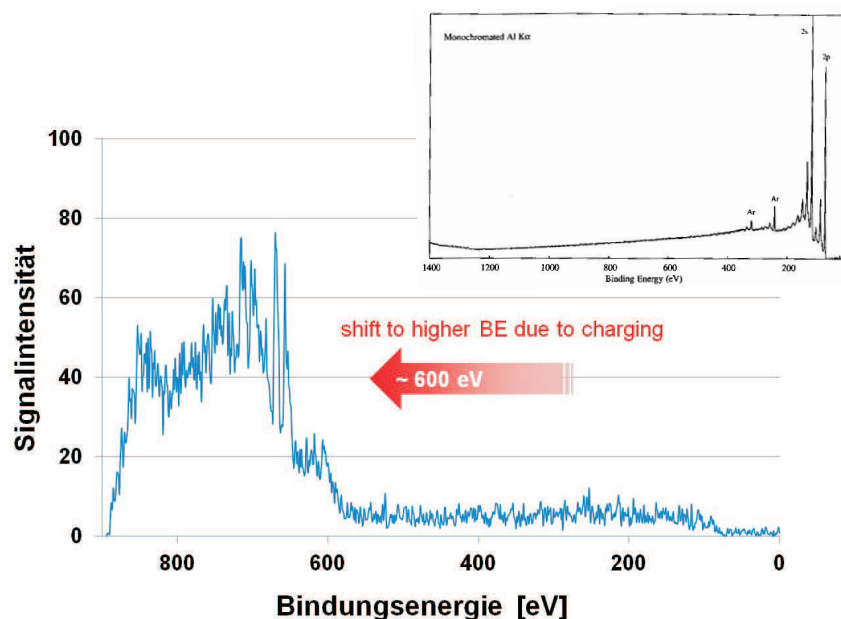


Abbildung 4.62: XPS-Spektrum von Y41719 ohne IL bei RT und unter UHV und Referenzspektrum der Al₂s und Al₂p Linien bei monochromatischer K α Anregungsstrahlung (rechts oben^[199]).

Elektronen wird gemessen und ist je nach Energie der eintreffenden Röntgenstrahlen charakteristisch für die jeweiligen Elemente. Bei nichtleitenden Katalysatormaterialien lädt sich die Oberfläche positiv auf und erhöht somit die Austrittsarbeit der Elektronen, die herausgeschlagen werden. Dadurch wird die kinetische Energie der Elektronen, welche die Differenz der Anregungsenergie und Austrittsarbeit ist, verringert und suggeriert eine stärker Bindungsenergie.

Als nächstes wurden die XPS-Messungen unter H₂-Atmosphäre (100% H₂, 7 mL/min) wiederholt (Abbildung 4.63). Obwohl die Messungen bei 30°C und 0.5 mbar H₂ ebenfalls ein Aufladen der Katalysatoroberfläche zeigen, werden die Al₂p und Al₂s Peaks deutlich erkennbar. XPS-Messungen bei 100°C zeigen neben einer starken Aufladung vergleichbar geringe Signalintensitäten zu den Messungen unter UHV.

Da sowohl unter UHV als auch unter in situ Reduktionsbedingungen aufgrund der starken Aufladung der Katalysatoroberfläche die einzelnen Peaks des Trägermaterials nicht aufgelöst werden konnten, wurden als nächstes XPS-Messungen an dem mit 0.025 g_{IL}/g_{Kat} [BMIM][DCA] beschichteten Pd-Ag-Schalenkatalysator Y41719 durchgeführt. Dieser weist bei RT nur noch eine Verschiebung von ca. 12 eV auf (Abbildung 4.64) Dies kann über die höhere Leitfähigkeit der Katalysatoroberfläche erklärt werden, die aus der Beschichtung mit der Ionischen Flüssigkeit resultiert. Dadurch wird die Ladung besser an der Oberfläche verteilt und die Austrittsarbeit der Elektronen im Vergleich zum unbeschichteten Schalenkatalysator verringert.

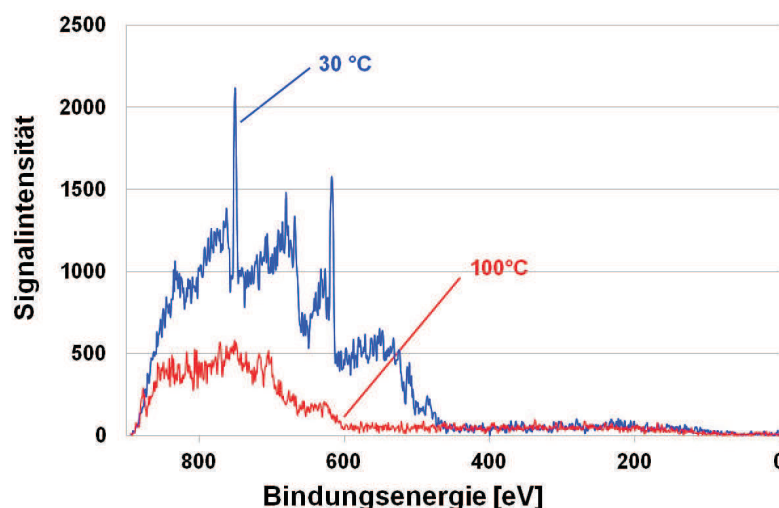


Abbildung 4.63: XPS-Spektrum von Y41719 ohne IL bei 30°C und 100°C und 0.5 mbar H₂.

Das XPS-Spektrum des SCILL-Katalysators zeigt zwei Peaks bei einer Bindungsenergie von 85.5 eV und 130.0 eV, die jeweils Al2p und Al2s Elektronen zugeordnet werden können. Die Literaturwerte für diese beiden Peaks liegen bei 73 eV (bzw. 73.5 - 74.3 eV in Al₂O₃) und 118 eV.^[199] Der Peak bei 541.1 eV kann O1s Elektronen aus dem Al₂O₃-Trägermaterial zugeordnet werden, die einen typischen Bindungsenergiebereich von 529.9 - 531.8 eV abdecken (12 eV Verschiebung).^[199] Im XPS-Spektrum taucht neben den für das Trägermaterial typischen Al- und O-Peaks zusätzlich ein weiterer, intensiver Peak bei 294.8 eV (ebenfalls um 12 eV verschoben) auf, der charakteristisch für C1s-Elektronen (284.5 eV bzw. 280.8 - 283 eV in Carbid) ist. Eine Sensitivitätsanalyse, in der gezielt einzelne eV-Bereiche gescannt werden, zeigt einen weiteren Peak bei 420.7 eV. Wird die Verschiebung von 12 eV abgezogen, dann stimmt die Lage dieses Peaks mit N1s überein.^[199] Als einzige Quelle für Kohlenstoff und Stickstoff kommt die Ionische Flüssigkeit in Frage, mit der der Schalenkatalysator zuvor imprägniert wurde. Mit Hilfe der XP-Spektroskopie kann demnach die Ionische Flüssigkeit an der Katalysatoroberfläche nachgewiesen werden.

In der Sensitivitätsanalyse wurde auch nach Pd und Ag gescannt. Die Metalle konnten aber entweder aufgrund der geringen Beladung oder der IL-Schichtdicke von ca. 2 nm (Tabelle 4.19) nicht nachgewiesen werden. Die beiden Hauptpeaks Pd3d_{5/2} und Pd3d_{3/2} wären bei einer Bindungsenergie von 335 eV und 340 eV zu erwarten. Die Hauptpeaks für Ag liegen bei 368 eV (Ag3d_{5/2}) und 374 eV (Ag3d_{3/2}).^[199] Zudem zeigt der SCILL-Katalysator unter in situ Reduktionsbedingungen (100% H₂, 0.5 mbar, 7 mL/min) bei 100°C eine zeitliche Abnahme der Peakintensitäten von Al2p. Gleichzeitig nimmt die Intensität des C1s-Peaks zu. Dies deutet darauf hin, dass durch den Röntgenstrahl C-C-Bindungen in der IL gebrochen werden und sich Kohlenstoffspezies auf der Katalysatoroberfläche ablagern (Abbildung 4.66).

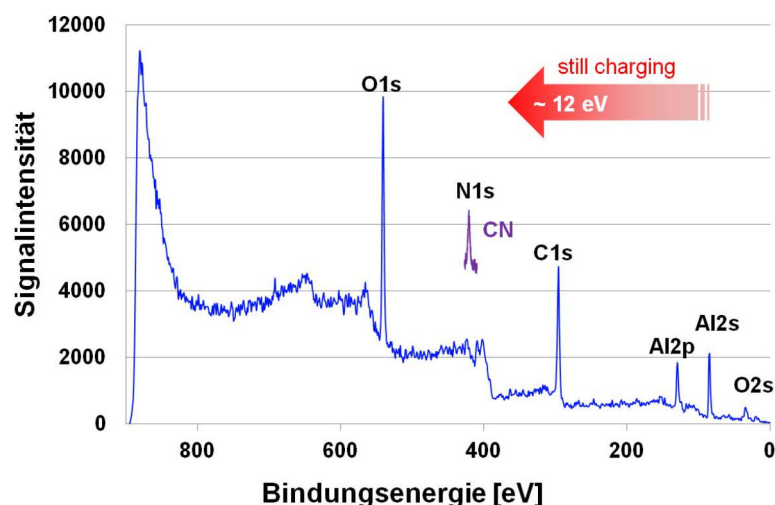


Abbildung 4.64: XPS-Spektrum von Y41719 mit einer IL-Beladung von $0.025 \text{ g}_{\text{IL}}/\text{g}_{\text{Kat}}$ [BMIM][DCA] bei RT und unter UHV sowie Sensitivitätsanalyse für N1s.

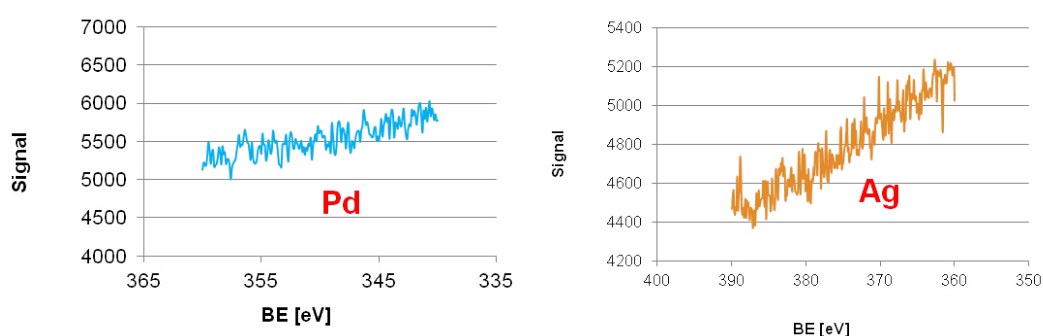


Abbildung 4.65: XPS-Spektrum der Sensitivitätsanalyse für Pd3d und Ag3d an Y41719 mit einer IL-Beladung von $0.025 \text{ g}_{\text{IL}}/\text{g}_{\text{Kat}}$ [BMIM][DCA].

Die XPS-Messungen wurden an Trägerkatalysatoren mit einer Metallbeladung von 3 wt.% Pd und 1.25 wt% Ag wiederholt. Die berechnete Schichtdicke des IL-Films bei einer IL-Beladung von $0.01 \text{ g}_{\text{IL}}/\text{g}_{\text{Kat}}$ [BMIM][DCA] beträgt 0.6 nm. Die Eindringtiefe des Röntgenstrahls liegt im Bereich weniger Angström, sodass bei einer Schichtdicke des IL-Films unter einem Nanometer dieser an der Katalysatoroberfläche auftreten sollte. Die XPS-Messungen am SCILL-Trägerkatalysator zeigten allerdings im Vergleich zu den Messungen am SCILL-Schalenkatalysator unter allen Versuchsbedingungen ein sehr starkes Aufladen der Katalysatoroberfläche. Somit konnte auch in diesen Messungen weder Palladium noch Silber detektiert werden.

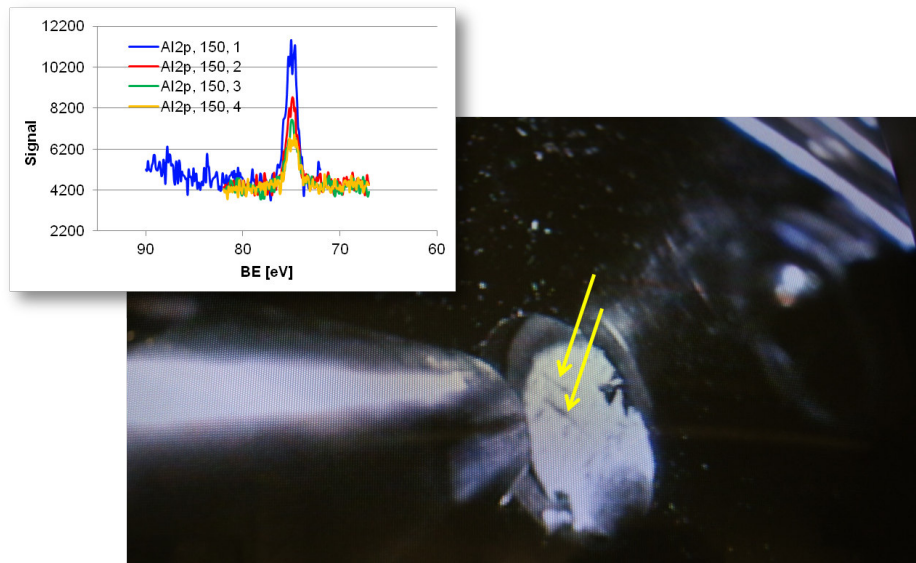


Abbildung 4.66: Bildung von Kohlenstoffablagerungen auf der Katalysatoroberfläche während der XPS-Messungen an Y41719 mit einer IL-Beladung von $0.025 \text{ g}_{\text{IL}}/\text{g}_{\text{Kat}}$ [BMIM][DCA].

5 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung neuer Katalysatoren für die Selektivhydrierung von Acetylen unter industriellen tail-end Bedingungen. Dazu wurden in Hochdurchsatzexperimenten verschiedene Metallkombinationen ausgehend von Palladium und Platin als Aktivkomponente zunächst in einem 128-fach Hochdurchsatzreaktor auf ihre Aktivität und Selektivität hin untersucht. Katalysatorkombinationen, die in den Hochdurchsatzmessungen hohe Ausbeuten zeigten, wurden in weiteren Scale-Up Untersuchungen im Rohrreaktor als Träger- und Schalenkatalysatoren unter industriellen tail-end Bedingungen getestet. Ein zweiter Ansatz, der in der vorliegenden Arbeit verfolgt wurde, war die Modifizierung der bestehenden state-of-the-art Pd-Ag-Schalenkatalysatoren mit zwei unterschiedlichen Ionischen Flüssigkeiten. Damit wurden erstmalig SCILL-Katalysatoren in der Acetylenhydrierung verwendet. Im Rohrreaktor sollte der Einfluss der IL-Beladung auf die Aktivität sowie die Selektivität dieser neuartigen SCILL-Katalysatoren untersucht und bewertet werden.

Hochdurchsatzexperimente In den Hochdurchsatzexperimenten wurden monolithische Strukturen verwendet, die es erlauben in relativ kurzer Zeit eine Vielzahl an Metallkombinationen zu testen und mögliche neue Katalysatoren für die tail-end Hydrierung zu identifizieren. Die Hochdurchsatzmessungen wurden bei Normaldruck und 65°C durchgeführt und können somit nicht unmittelbar auf industrielle Bedingungen übertragen werden. Dennoch sollten sie aufgrund der Schichtdicke des Washcoats, der mit der katalytisch aktiven Schicht von Schalenkatalysatoren vergleichbar ist, ein ähnliches Stofftransportverhalten wie Schalenkatalysatoren aufweisen und stellen somit ein valides System zur Beurteilung von Aktivitäten und Selektivitäten von Katalysatoren dar. Unter den in dieser Arbeit getesteten Katalysatoren stechen insbesondere die beiden Systeme Pd-Ag-Mn/Al₂O₃ und Pd-Pt-Bi/Al₂O₃ mit einer Ethylenselektivität von 74% und 76% bei gleichzeitig hohem Acetylenumsatz von 70% respektive 84% heraus. Neben trimetallischen Pd- und Pd-Pt-Katalysatoren zeigten auch neu entwickelte bimetallische Pd-Katalysatoren, die mit Seltenerdmetallen promotiert wurden, hohe Ethylenselektivitäten und Acetylenumsätze. In den Hochdurchsatzmessungen konnte kein Einfluss der Imprägnierungsreihenfolge der einzelnen Metalle auf die Aktivität sowie die Selektivität beobachtet werden, so dass diese in den Scale-Up Messungen nicht weiter berücksichtigt wurden.

Scale-Up Messungen In Vorversuchen zeigte sich, dass bereits geringe Palladiumbeladungen von 0.15 wt.% ausreichen, um unter den vom Industriepartner vorgegebenen Versuchsbedingungen einen nahezu vollständigen Acetylenumsatz zu erzielen. Aufgrund der Nachweisgrenze vieler Analysemethoden wurde für die Präparation der Trägerkatalysatoren allerdings eine Palladiumbeladung von 0.54 wt.% gewählt. In den Scale-Up Messungen wurden die Katalysatoren Pd-Ag-Mn/Al₂O₃, Pd-Pt-Bi/Al₂O₃, Pd-Er/Al₂O₃, Pd-Eu/Al₂O₃ und Pd-Y/Al₂O₃ sowie

die jeweiligen Referenzkatalysatoren Pd/Al₂O₃ und Pd-Pt/Al₂O₃ untersucht. In den Aktivitätsmessungen der Trägerkatalysatoren im Rohrreaktor zeigte sich vor allem für die Reihe Pd, Pd-Ag, Pd-Ag-Mn ein großer Einfluss des Zweit- und Drittmetalls auf den Acetylenumsatz sowie die Ethylenselektivität. Die Aktivität der Katalysatoren nahm in der Reihe Pd > Pd-Ag > Pd-Ag-Mn ab, die Ethylenselektivität zu. TPR-Messungen zeigten, dass durch die Zugabe der Promotormetalle die Bildung von unselektiven β -Pd-Hydridphasen unterdrückt wurde, gleichzeitig konnten in DRIFTS-Experimenten ausgeprägte Ensemble-Effekte von Silber und Mangan auf das Aktivmetall Palladium nachgewiesen werden, die zu einer Verdünnung der Pd-Oberfläche führen. Dadurch wird Acetylen vermehrt an isolierte Pd-Zentren adsorbiert und über Vinylspezies selektiv zu Ethylen hydriert. Für die Reihe Pd, Pd-Pt-, Pd-Pt-Bi konnte im Vergleich zu den Pd-Ag-Systemen keine eindeutige Korrelation zwischen Ethylenselektivität und möglicher Ensemble-Effekte durch Platin und Bismut nachgewiesen werden. Mikrokolorimetrische Untersuchungen der Pd-Ag- sowie der Pd-Pt-Katalysatoren lieferten im Falle der Pd-Ag-Katalysatoren keine Hinweise bezüglich einer signifikanten elektronischen Beeinflussung (Ligandeneffekt). Für Pd-Pt-Bi/Al₂O₃ konnte mit 95%-iger Wahrscheinlichkeit von einem Ligandeneffekt und somit von einer elektronischen Beeinflussung von Bismut auf Palladium ausgegangen werden, wodurch die verbesserte Ethylenselektivität erklärt werden kann. Durch eine oxidative Vorbehandlung der Trägerkatalysatoren bei 500°C im Muffelofen konnte die Aktivität der Pd-Ag-Katalysatoren erhöht werden. Gleichzeitig wurde eine Abnahme der Ethylenselektivität beobachtet, was auf ein Freilegen der Pd-Zentren an der Katalysatoroberfläche zurückgeführt werden kann. Für die Pd-Pt-Systeme wurde kein eindeutiger Trend nachgewiesen.

Für die Pd-Seltenerdmetall-Katalysatoren wurde in den Aktivitätsmessungen in allen Fällen Ethan als Hauptprodukt der Hydrierung gebildet. Da in den DRIFTS-Experimenten kein nennenswerter Einfluss der Promotormetalle auf die Struktur des Katalysators erkannt werden konnte, wird vermutet, dass die Seltenerdmetalloxide selbst eine unselektive Route der Acetylenhydrierung zu Ethan katalysieren. Die Existenz dieses Mechanismus sowie seine Natur wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt.

Weitere Scale-Up Messungen an den Schalenkatalysatoren im Mehrbettrohrreaktor haben gezeigt, dass im Vergleich zum etablierten tail-end und front-end Schalenkatalysator die Ausbeute an Ethylen von den in dieser Arbeit neu entwickelten Schalenkatalysatoren deutlich erhöht werden konnte. Generell bedarf eine Übertragung der Katalysatorzusammensetzungen von Trägerkatalysatoren auf industriell anwendbare Katalysatorformlinge weiterer Untersuchungen hinsichtlich der Stabilität der aktiven Randschicht (Abrieb) sowie der Metallverhältnisse. In dieser Arbeit wurde die Palladiumbeladung der neu entwickelten Schalenkatalysatoren auf die der etablierten Systeme angeglichen. Ob dies (in diesen Fällen) die optimale Beladung darstellt, muss in weiteren Untersuchungen (zur Optimierung) geklärt werden.

SCILL-Katalysatoren Die SCILL-Katalysatoren wiesen eine starke Katalysatordesaktivierung mit zunehmender IL-Beladung auf. Dabei besitzt die Ionische Flüssigkeit [DMIM][MeHPO₃] einen deutlich größeren desaktivierenden Charakter als [BMIM][DCA]. Nach Literaturangaben kann dies durch die geringere Löslichkeit von Acetylen in [DMIM][MeHPO₃] erklärt werden, welche wiederum durch die längeren Seitenketten des Imidazolium-Kations begründet ist. In Selektivitäts-Umsatz-Experimenten konnte vor allem für den tail-end Katalysator im Vergleich zur unbeschichteten Referenz eine zunehmende Ethylenselektivität mit steigender IL-Beladung beobachtet werden. Die höhere Ethylenselektivität kann einerseits durch unterschiedliche Löslichkeiten von Acetylen, Ethylen und Ethan in den IL-Filmen an der Katalysatoroberfläche erklärt werden. Bedingt durch die schlechtere Löslichkeit von Ethylen in den Ionischen Flüssigkeiten wird dieses bevorzugt von der Katalysatoroberfläche desorbiert und nicht weiter zu Ethan umgesetzt. Die scheinbaren Aktivierungsenergien der SCILL-Katalysatoren werden im Vergleich zum unbeschichteten Schalenkatalysator nahezu verdoppelt, lassen aber aufgrund der Abhängigkeit von einer oder mehrerer Adsorptionskonstanten keinen Rückschluss zu, ob die Messungen im makro- oder im mikrokinetischen Regime ablaufen. Andererseits können die Ionischen Flüssigkeiten durch Komplexierung der Aktivzentren die Selektivitäten beeinflussen. Anhand von in situ XPS-Untersuchungen sollte geklärt werden, ob in den SCILL-Katalysatoren Komplexierungen der Pd-Zentren durch die ILs stattgefunden haben. Aufgrund der niedrigen Palladiumbeladung der Schalenkatalysatoren sowie der isolierenden Eigenschaften des Al₂O₃-Trägermaterials konnte Palladium in den XPS-Messungen allerdings nicht nachgewiesen werden.

A Literaturverzeichnis

- [1] H. Zimmermann, R. Walzl in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, 7. Online Edition, **2009**, Kap. Ethylene.
- [2] *Western European market review - Ethylene production, consumption and trade balance*, Association of Petrochemicals Producers in Europe, www.petrochemistry.net, **2012**.
- [3] A. Pachulski, Diss., Technische Universität Darmstadt, **2009**.
- [4] N. Khan, S. Shaikhutdinov, H. Freund, *Catal. Lett.* **2006**, *108*, 159–164.
- [5] F. Studt, F. Abild-Pedersen, T. Bligaard, R. Z. Sorensen, C. H. Christensen, J. K. Norskov, *Science* **2008**, *320*, 1320–1322.
- [6] J. Osswald, K. Kovnir, M. Armbrüster, R. Giedigkeit, R. E. Jentoft, U. Wild, Y. Grin, R. Schlögl, *J. Catal.* **2008**, *258*, 219–227.
- [7] S. Bailey, F. King in *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Online Edition, **2007**, Kap. Catalytic Hydrogenation and Dehydrogenation – Alkynes.
- [8] U. Kernchen, B. Etzold, W. Korth, A. Jess, *Chem. Ing. Tech.* **2007**, *79*, 807–819.
- [9] J. Arras, M. Steffan, Y. Shayeghi, P. Claus, *Chem. Commun.* **2008**, 4058–4060.
- [10] M. Ruta, G. Laurenczy, P. J. Dyson, L. Kiwi-Minsker, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17814–17819.
- [11] T. Herrmann, L. Rößmann, M. Lucas, P. Claus, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12310–12312.
- [12] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, U. Onken, A. Renken in *Technische Chemie*, Wiley-VCH, **2006**, Kap. Organische Grundchemikalien - Alkene.
- [13] D. Seddon in *Petrochemical Economics*, Imperial College Press, Vol. 8, **2012**, Kap. World Ethylene Production by Steam Cracking.
- [14] *Steamcracker - Das Verfahren*, BASF, www.basf.com, **2012**.
- [15] *Chemistry of Petrochemical Processes*, Gulf Publishing Company, 2. Edition, **2000**.
- [16] J. Grebe, G. Hebbard, R. Schneider, *Pat.*, US 2113536, **1938**.
- [17] E. Mohundro in *American Institute of Chemical Engineers 15th Ethylene Produces Conference*, **2003**, Kap. Overview on C2 and C3 Selective Hydrogenation in Ethylene Plants, S. 531.
- [18] D. Duca, F. Frusteri, A. Parmaliana, G. Deganello, *Appl. Catal. A* **1996**, *146*, 269–284.
- [19] P. Passler, D. Mayer in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, 7. Online Edition, **2009**, Kap. Acetylene.
- [20] J. M. Lee, J. Palgunadi, J. H. Kim, S. Jung, Y.-S. Choi, M. Cheong, H. S. Kim, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *8*, 1812–1816.

-
- [21] F. Falqi in *Miracle of Petrochemicals - Olefins Industry: An In-Depth Look At Steam-Crackers*, Universal Publishers, **2009**, Kap. Olefins Processes and Technology Providers.
- [22] K. Funk in *4th Asian Olefins Symposium, Phuket*, **2004**.
- [23] C. Godinez, A. L. Cabanes, G. Villora, *Chem. Eng. Commun.* **1998**, *164*, 225–247.
- [24] A. Borodzinski, G. C. Bond, *Catal. Rev.* **2006**, *48*, 91–144.
- [25] V. Kaiser, J.-P. Laugier, Y. Simon, *Pat.*, EP 0001215459, **2006**.
- [26] V. Morris, L. Reyerson, *J. Phys. Chem.* **1927**, *31*, 1332–1337.
- [27] P. Sabatier in *Nobel Lecture*, Elsevier Publishing Company, **1966**.
- [28] J.-P. Boitiaux, J. Cosyns, M. Derrien, G. Leger, *Hydroc. Proc.* **1985**, *64*, 51–59.
- [29] J. Anderson, S. H. McAllister, E. L. Derr, W. H. Peterson, *Ind. Eng. Chem.* **1948**, *40*, 2295–2301.
- [30] G. M. Hebbard, W. Hunt, *Pat.*, US 2359759, **1944**.
- [31] A. W. Barry, *Pat.*, US 2511453, **1950**.
- [32] R. Hogan, L. Garnder, *Pat.*, US 2814653, **1957**.
- [33] C. E. Welling, H. J. Hepp, *Pat.*, US 2379670, **1945**.
- [34] H. Fleming, R. Reitmeier, *Pat.*, US 2840531, **1958**.
- [35] H. W. Fleming, W. R. Gutmann, *Pat.*, US 3003008, **1961**.
- [36] H. W. Fleming, *Pat.*, US 3155739, **1964**.
- [37] L. R. Ffrench, W. M. Skinner, *Pat.*, US 3691248, **1972**.
- [38] W. H. Ross, J. B. Culbertson, J. P. Parsons, *J. Ind. Eng. Chem.* **1921**, *13*, 775–778.
- [39] K. Tamaru, *Bull. Chem. Soc. Japan* **1950**, *3*, 64–66.
- [40] G. C. Bond, D. A. Dowden, N. Mackenzie, *Trans. Farad. Soc.* **1958**, *54*, 1537–1546.
- [41] J. Sheridan, *J. Chem. Soc.* **1945**, *122*, 470–476.
- [42] L. Frevel, L. Kressley, *Pat.*, US 2802889, **1957**.
- [43] H. Andersen, A. Haley, *Pat.*, US 2909578, **1959**.
- [44] B. M. Collins, *Pat.*, US 4126645, **1978**.
- [45] M. M. Johnson, D. W. Walker, G. P. Nowack, *Pat.*, US 4404124, **1983**.
- [46] V. Ponec, G. Bond in *Catalysis by Metals and Alloys*, Elsevier Science B.V., **1995**, Kap. Catalytic hydrogenation and Dehydrogenation.
- [47] W. T. McGown, C. Kemball, D. A. Whan, *J. Catal.* **1978**, *51*, 173–184.
- [48] A. S. Al-Ammar, S. J. Thomson, G. Webb, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, *1*, 323–325.
-

-
- [49] A. S. Al-Ammar, G. Webb, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1978**, 74, 195–205.
- [50] A. Sarkany, A. H. Weiss, L. Gucci, *J. Catal.* **1986**, 98, 550–553.
- [51] I. Horiuti, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **1934**, 30, 1164–1172.
- [52] A. Molnar, A. Sarkany, M. Varga, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, 173, 185–221.
- [53] H. Arnold, F. Döbert, J. Gaube in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Bd. 8, Wiley-VCH, 2. Edition, **2010**, Kap. Selective Hydrogenation of Hydrocarbons.
- [54] I. Y. Ahn, J. H. Lee, S. S. Kum, S. H. Moon, *Catal. Today* **2007**, 123, 151–157.
- [55] I. Y. Ahn, J. H. Lee, S. K. Kim, S. H. Moon, *Appl. Catal. A* **2009**, 360, 38–42.
- [56] H. Nakatsuji, M. Hada, T. Yonezawa, *Surf. Sci.* **1987**, 185, 319–342.
- [57] D. Mei, P. A. Sheth, M. Neurock, C. M. Smith, *J. Catal.* **2006**, 242, 1–15.
- [58] N. Mostoufi, A. Ghoorchian, R. Sotudeh-Gharebagh, *Int. J. Chem. React. Eng.* **2005**, 3, 1–18.
- [59] M. J. Vincent, R. D. Gonzalez, *Appl. Catal. A* **2001**, 217, 143–156.
- [60] H. Molero, D. Stacchiola, W. T. Tysoe, *Catal. Lett.* **2005**, 101, 145–149.
- [61] D. J. C. Yates, P. J. Lucchesi, *J. Chem. Phys.* **1961**, 35, 243–255.
- [62] M. M. Bhasin, C. Curran, G. S. John, *J. Phys. Chem.* **1970**, 74, 3973–3980.
- [63] L. Kesmodel, L. Dubois, G. Somorjai, *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 2180–2188.
- [64] W. Tysoe, G. Nyberg, R. Lambert, *Surf. Sci.* **1983**, 135, 128–146.
- [65] A. N. R. Bos, K. R. Westerterp, *Chem. Eng. Process.* **1993**, 32, 1–7.
- [66] R. M. Ormerod, R. M. Lambert, H. Hoffmann, F. Zaera, L. P. Wang, D. W. Bennett, W. T. Tysoe, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 2134–2138.
- [67] S. Azad, M. Kaltchev, D. Stacchiola, G. Wu, W. T. Tysoe, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 3107–3115.
- [68] J. Sheridan, *J. Chem. Soc.* **1945**, 36, 133–142.
- [69] D. Teschner, J. Borsodi, A. Wootsch, Z. Revay, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, S. D. Jackson, R. Schlögl, *Science* **2008**, 320, 86–89.
- [70] W. McGown, C. Kemball, D. Whan, M. Scurrall, *J. Chem. Soc. Faraday 1* **1977**, 73, 632–647.
- [71] J. Margitfalvi, L. Gucci, A. H. Weiss, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1981**, 15, 475–479.
- [72] A. S. Al-Ammar, G. Webb, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1978**, 74, 657–664.
- [73] A. S. Al-Ammar, G. Webb, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1979**, 75, 1900–1911.
- [74] S. LeViness, V. Nair, A. Weiss, S. Schay, L. Gucci, *J. Mol. Catal.* **1984**, 25, 131–140.

-
- [75] S. Thomson, G. Webb, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1967**, 526–527.
- [76] A. Sarkany, L. Guczi, A. Weiss, *Appl. Catal.* **1984**, *10*, 369–388.
- [77] A. Borodzinski, A. Golebiowski, *Langmuir* **1997**, *13*, 883–887.
- [78] A. Borodzinski, A. Cybulski, *Appl. Catal. A* **2000**, *198*, 51–66.
- [79] A. Borodzinski, G. C. Bond, *Catal. Rev.: Sci. Eng.* **2008**, *50*, 379–469.
- [80] J. Gates, L. Kesmodel, *Surf. Sci.* **1983**, *124*, 68–86.
- [81] D. Duca, G. Barone, Z. Varga, *Catal. Lett.* **2001**, *72*, 17–23.
- [82] D. Götz, Selektive Hydrierung von Acetylen, Bachelorthese, TU Darmstadt, **2011**.
- [83] A. Borodzinski, *Catal. Lett.* **1999**, *63*, 35–42.
- [84] A. Sarkany, A. H. Weiss, T. Szilagyi, P. Sandor, L. Guczi, *Appl. Catal.* **1984**, *12*, 373–379.
- [85] G. Battiston, L. Dalloro, G. Tauszik, *Appl. Catal.* **1982**, *2*, 1–17.
- [86] L. L. Jewell, B. H. Davis, *Appl. Catal. A* **2006**, *310*, 1–15.
- [87] P. Albers, J. Weitkamp in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, 2. Edition, **2008**, Kap. Carbonaceous Deposits.
- [88] D. Teschner, J. Borsodi, Z. Kis, L. Szentmiklosi, Z. Revay, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, D. Torres, P. Sautet, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 2293–2299.
- [89] M. W. Tew, J. T. Miller, J. A. van Bokhoven, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 15140–15147.
- [90] F. Studt, F. Abild-Pedersen, T. Bligaard, R. Z. Sorensen, C. H. Christensen, J. K. Nørskov, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9439–9442.
- [91] D. Teschner et al., *J. Catal.* **2006**, *242*, 26–37.
- [92] S. Asplund, *J. Catal.* **1996**, *158*, 267–278.
- [93] A. Fasi, J. T. Kiss, B. Toeroek, I. Palinko, *Appl. Catal. A* **2000**, *200*, 189–200.
- [94] P. Albers, K. Seibold, G. Prescher, H. Mueller, *Appl. Catal. A* **1999**, *176*, 135–146.
- [95] M. Larsson, J. Jansson, S. Asplund, *J. Catal.* **1998**, *178*, 49–57.
- [96] M. Wilde, K. Fukutani, W. Ludwig, B. Brandt, J.-H. Fischer, S. Schaueremann, H.-J. Freund, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9430–9434.
- [97] P. Albers, J. Pietsch, S. F. Parker, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *173*, 275–286.
- [98] D. Teschner, Z. Revay, J. Borsodi, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, D. Milroy, S. D. Jackson, D. Torres, P. Sautet, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9414–9418.
- [99] H. Aduriz, P. Bodnariuk, M. Dennehy, C. Gigola, *Appl. Catal.* **1990**, *58*, 227–239.
- [100] C. Gigola, H. Aduriz, P. Bodnariuk, *Appl. Catal.* **1986**, *27*, 133–144.
- [101] J. Scholten, J. Konvalinka, *J. Catal.* **1966**, *5*, 1–17.

-
- [102] S. Komhom, P. Praserthdam, O. Mekasuwandumrong, J. Panpranot, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2008**, *94*, 233–241.
- [103] S. Komhom, O. Mekasuwandumrong, J. Panpranot, P. Praserthdam, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 6273–6279.
- [104] X.-Y. Ma, Y.-Y. Chai, D. Evans, D.-Q. Li, J.-T. Feng, *J. Phys. Chem.* **2011**, *115*, 8693–8701.
- [105] E. W. Shin, C. H. Choi, K. S. Chang, Y. H. Na, S. H. Moon, *Catal. Today* **1998**, *44*, 137–143.
- [106] M. Ruta, N. Semagina, L. Kiwi-Minsker, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 13635–13641.
- [107] A. J. Den Hartog, M. Deng, F. Jongorius, V. Ponc, *J. Mol. Catal.* **1990**, *60*, 99–108.
- [108] J. H. Kang, E. W. Shin, W. J. Kim, J. D. Park, S. H. Moon, *J. Catal.* **2002**, *208*, 310–320.
- [109] S. J. Tauster, S. C. Fung, R. L. Garten, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 170–175.
- [110] S. J. Tauster, *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 389–394.
- [111] J. Panpranot, K. Kontapakdee, P. Praserthdam, *Appl. Catal. A* **2006**, *314*, 128–133.
- [112] J. Boitiaux, J. Cosyns, S. Vasudevan, *Appl. Catal.* **1985**, *15*, 317–326.
- [113] Q. Zhang, J. Li, X. Liu, Q. Zhu, *Appl. Catal. A* **2000**, *197*, 221–228.
- [114] P. Praserthdam, B. Ngamsom, N. Bogdanchikova, S. Phatanasri, M. Pramothana, *Appl. Catal. A* **2002**, *230*, 41–51.
- [115] B. Cordts, D. Pease, L. V. Azoff, *Phys. Rev. B* **1981**, *24*, 538–543.
- [116] G. Meitzner, J. H. Sinfelt, *Catal. Lett.* **1994**, *30*, 1–10.
- [117] D. Huang, K. Chang, W. Pong, P. Tseng, K. Hung, W. Huang, *Catal. Lett.* **1998**, *53*, 155–159.
- [118] P. Wouda, M. Schmid, B. Nieuwenhuys, P. Varga, *Surf. Sci.* **1998**, *417*, 292–300.
- [119] O. Lovvik, *Surf. Sci.* **2005**, *583*, 100–106.
- [120] S. Gonzalez, K. M. Neyman, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, F. Illas, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6852–6856.
- [121] P. A. Sheth, M. Neurock, C. M. Smith, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 12449–12466.
- [122] D. Mei, M. Neurock, C. M. Smith, *J. Catal.* **2009**, *268*, 181–195.
- [123] A. Sarkany, P. Hargittai, A. Horvath, *Top. Catal.* **2007**, *46*, 121–128.
- [124] A. Sarkany, O. Geszti, G. Safran, *Appl. Catal. A* **2008**, *350*, 157–163.
- [125] T. Choudhary, C. Sivadinarayana, A. Datye, D. Kumar, D. Goodman, *Catal. Lett.* **2003**, *86*, 1–8.
- [126] A. Sarkany, Z. Zsoldos, G. Stefler, J. Hightower, L. Gucci, *J. Catal.* **1995**, *157*, 179–189.

-
- [127] V. H. Sandoval, C. E. Gigola, *Appl. Catal. A* **1996**, *148*, 81–96.
- [128] S. Nikolaev, V. Smirnov, *Catal. Today* **2009**, *147*, S336–S341.
- [129] S. Nikolaev, V. Smirnov, A. Vasilkov, V. Podshibikhin, *Kinet. Catal.* **2010**, *51*, 375–379.
- [130] J. Jia, K. Haraki, J. N. Kondo, K. Domen, K. Tamaru, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 11153–11156.
- [131] B. Yang, R. Burch, C. Hardacre, G. Headdock, P. Hu, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1027–1032.
- [132] R. Pestman, A. J. Hartog, V. Ponec, *Catal. Lett.* **1990**, *4*, 287–297.
- [133] H. Imamura, K. Igawa, Y. Kasuga, Y. Sakata, S. Tsuchiya, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, *90*, 2119–2124.
- [134] H. Imamura, M. Suzuki, Y. Sakata, S. Tsuchiya, *J. Alloys Compd.* **2000**, *303-304*, 514–519.
- [135] J. H. Kang, E. W. Shin, W. J. Kim, J. D. Park, S. H. Moon, *Catal. Today* **2000**, *63*, 183–188.
- [136] I. Y. Ahn, W. J. Kim, S. H. Moon, *Appl. Catal. A* **2006**, *308*, 75–81.
- [137] K. Kovnir, M. Armbrüster, D. Teschner, T. Venkov, F. Jentoft, A. Knop-Gericke, Y. Grin, R. Schlögl, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2007**, *8*, 420–427.
- [138] K. Kovnir, J. Osswald, M. Armbrüster, D. Teschner, G. Weinberg, U. Wild, A. Knop-Gericke, T. Ressler, Y. Grin, R. Schlögl, *J. Catal.* **2009**, *264*, 93–103.
- [139] K. Kovnir, M. Armbrüster, D. Teschner, T. Venkov, L. Szentmiklosi, F. Jentoft, A. Knop-Gericke, Y. Grin, R. Schlögl, *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 1784–1792.
- [140] J. Osswald, R. Giedigkeit, R. E. Jentoft, M. Armbrüster, F. Girgsdies, K. Kovnir, T. Ressler, Y. Grin, R. Schlögl, *J. Catal.* **2008**, *258*, 210–218.
- [141] A. Ota, M. Armbrüster, M. Behrens, D. Rosenthal, M. Friedrich, I. Kasatkin, F. Girgsdies, W. Zhang, R. Wagner, R. Schlögl, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 1368–1374.
- [142] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772–3789.
- [143] K. Dong, S. Zhang, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 2748–2761.
- [144] F. Heym, B. J. M. Etzold, C. Kern, A. Jess, *Green Chem.* **2011**, *13*, 1453–1466.
- [145] P. Bonhote, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Graetzel, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168–1178.
- [146] R. Giernoth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2834–2839.
- [147] Y. Zhang, B. R. Bakshi, E. S. Demessie, *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 1724–1730.
- [148] L. Rößmann, Selektivhydrierung von Acetylen an mit ionischen Flüssigkeiten modifizierten Metall/Träger-Katalysatoren, Diplomarbeit, TU Darmstadt, **2010**.

-
- [149] A. Riisager, P. Wasserscheid, R. van Hal, R. Fehrmann, *J. Catal.* **2003**, *219*, 452–455.
- [150] M. Haumann, P. Wasserscheid, A. Riisager, R. Fehrmann, *Chem. Ing. Tech.* **2008**, *80*, 1247–1247.
- [151] A. Riisager, K. M. Eriksen, P. Wasserscheid, R. Fehrmann, *Catal. Lett.* **2003**, *90*, 149–153.
- [152] A. Riisager, B. Jorgensen, P. Wasserscheid, R. Fehrmann, *Chem. Commun.* **2006**, 994–996.
- [153] J. Arras, M. Steffan, Y. Shayeghi, D. Ruppert, P. Claus, *Green Chem.* **2009**, *11*, 716–723.
- [154] P. Claus, J. Arras, D. Ruppert, *Chem. Ing. Tech.* **2009**, *81*, 2007–2011.
- [155] J. Arras, D. Ruppert, P. Claus, *App. Catal. A* **2009**, *371*, 73–77.
- [156] N. Wörz, J. Arras, P. Claus, *Appl. Catal. A* **2011**, *391*, 319–324.
- [157] J. Arras, E. Paki, C. Roth, J. Radnik, M. Lucas, P. Claus, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 10520–10526.
- [158] C. Breuer, Diss., Technische Universität Darmstadt, **2009**.
- [159] H. S. Moon, W. J. Kim, J. W. Kang, I. Y. Ahn, *Pat.*, EP 1700836 A1, **2006**.
- [160] A. Drochner in *Bunsenmagazin*, **2008**.
- [161] M. Fehlings, A. Drochner, K. Krauss, H. Vogel, R. Suettinger, H. Hibst, *Pat.*, DE 19910291 A1, **2000**.
- [162] C. Mennemann, Diss., Technische Universität Darmstadt, **2011**.
- [163] D. M. Lowe, M. Molinier, J. D. Y. Ou, M. A. Risch, A. F. V. Jr., J. C. Yoder, *Pat.*, US 7550637, **2009**.
- [164] A. Pachulski, R. Sch del, P. Claus, *Appl. Catal. A* **2011**, *400*, 14–24.
- [165] G. Webb, *Platinum Metals Rev.* **1964**, *8*, 60–66.
- [166] G. Bond, P. Wells, *Adv. Catal.* **1964**, *15*, 91–226.
- [167] X. Seoane, N. Figoli, P. L'Argentiere, J. Gonzalez, A. Arcoya, *Catal. Lett.* **1997**, *47*, 213–220.
- [168] C.-P. Hwang, C.-T. Yeh, *J. Catal.* **1999**, *182*, 48–55.
- [169] S. Tauster, S. Fung, *J. Catal.* **1978**, *55*, 29–35.
- [170] H. Yao, Y. Yao, *J. Catal.* **1984**, *86*, 254–265.
- [171] M. V. Bukhtiyarova, A. S. Ivanova, L. M. Plyasova, G. S. Litvak, V. A. Rogov, V. V. Kaichev, E. M. Slavinskaya, P. A. Kuznetsov, I. A. Polukhina, *Appl. Catal. A* **2009**, *357*, 193–205.
- [172] N. Figoli, P. L'Argentiere, A. Arcoya, X. Seoane, *J. Catal.* **1995**, *155*, 95–105.
- [173] H. Lieske, J. Voelter, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 1841–1842.

-
- [174] K. Kim, M. Kim, Y. Kim, K. Song, E. Park, *Res. Chem. Intermed.* **2010**, *36*, 603–611.
- [175] K. I. Slovetskaya, Y. S. Khodakov, A. M. Rubinshtein, K. M. Minachev, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1987**, *9*, 1778–1780.
- [176] *NIST Standard and Reference Database*, National Institute of Standards und Technology, www.nist.gov, **2009**.
- [177] P. Claus, Vorlesungsskript Technische Chemie II, Techn. Ber., TU Darmstadt, **2005**.
- [178] R. Jilly, In situ DIRFT-Spektroskopie an Pd-haltigen Katalysatoren für die selektive tail-end Hydrierung von Acetylen, Bachelorthese, TU Darmstadt, **2011**.
- [179] M. Kelly, J. Kim, G. Roberts, H. Lamb, *Top. Catal.* **2008-08-01**, *49*, 178–186.
- [180] T. Lear, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 174706–174706–13.
- [181] A. Vicente, G. Lafaye, C. Especel, P. Marecot, C. T. Williams, *J. Catal.* **2011**, *283*, 133–142.
- [182] G. Rupprechter, H. Unterhalt, M. Morkel, P. Galletto, L. Hu, H.-J. Freund, *Surf. Sci.* **2002**, *502-503*, 109–122.
- [183] B. Azambre, L. Zenbourny, P. Da Costa, S. Capela, S. Carpentier, A. Westermann, *Catal. Today* **2011**, *176*, 242–249.
- [184] S. Chilukoti, F. Gao, B. G. Anderson, J. W. H. Niemantsverdriet, M. Garland, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 5510–5520.
- [185] L. Zenbourny, B. Azambre, J. Weber, *Catal. Today* **2008**, *137*, 167–173.
- [186] A. Palazov, C. Chang, R. Kokes, *J. Catal.* **1975**, *36*, 338–350.
- [187] M. Daturi, C. Binet, J. C. Lavalley, G. Blanchard, *Surf. Interface Anal.* **2000**, *30*, 273–277.
- [188] J. Wood, M. Alldrick, J. Winterbottom, E. Stitt, S. Bailey, *Catal. Today* **2007**, *128*, 52–62.
- [189] J. Homeyer, Diss., Technische Universität Darmstadt, **2010**.
- [190] M. Natal-Santiago, S. Podkolzin, R. Cortright, J. Dumesic, *Catal. Lett.* **1997**, *45*, 155–163.
- [191] Z. Kiraly, A. Mastalir, F. Berger, I. Dekany, *Langmuir* **1997**, *13*, 465–468.
- [192] J. Rasko, *J. Catal.* **2003**, *217*, 478–486.
- [193] J. Xu, L. Ouyang, G.-J. Da, Q.-Q. Song, X.-J. Yang, Y.-F. Han, *J. Catal.* **2012**, *285*, 74–82.
- [194] C. M. Grill, R. D. Gonzalez, *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 878–882.
- [195] B. Spiewak, R. Cortright, J. Dumesic, *J. Catal.* **1998**, *176*, 405–414.
- [196] Y. Jin, A. K. Datye, E. Rightor, R. Gulotty, W. Waterman, M. Smith, M. Holbrook, J. Maj, J. Blackson, *J. Catal.* **2001**, *203*, 292–306.

-
- [197] J. Phillips, A. Auroux, G. Bergeret, J. Massardier, A. Renouprez, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 3565–3570.
- [198] P. J. Dyson, G. Laurenczy, C. Andre Ohlin, J. Vallance, T. Welton, *Chem. Commun.* **2003**, 2418–2419.
- [199] J. Moulder, W. Stickle, P. Sobol, K. Bomben in *Handbook of X-ray Photoelectron Spektros-copy*, Physical Electronics, Inc., **1992**, Kap. Standard XPS Spectra of the Elements.
- [200] E. Leibnitz, H. G. Struppe, *Handbuch der Gaschromatographie*, Akademische Verlagsge-sellschaft Geest und Portig K.-G., 3. Auflage, **1984**.
- [201] I. Halasz, W. Schneider, *Anal. Chem.* **1961**, 33, 978–982.
- [202] H. Bruderreck, W. Schneider, I. Halasz, *Anal. Chem.* **1964**, 36, 461–473.
- [203] L. Szepesy, *Gas Chromatography*, Iliffe Books LTD, 1. Auflage, **1970**, S. 143–150.
- [204] L. S. Ettre, *J. Chromatogr. A* **1962**, 8, 525–530.
- [205] P. Claus, *Instrumentell-analytisches Praktikum*, Techn. Ber., TH Merseburg, **1987**.
- [206] M. Kallai, V. Mate, J. Balla, *Chromatographia* **2003**, 57, 639–644.
- [207] A. J. Andreatch, R. Feinland, *Anal. Chem.* **1960**, 32, 1021–1024.

B Anhang

B.1 Monolithpräparation

Tabelle B.1: Verwendete Precursorverbindungen für die Erstellung der Monolithbibliothek M210390/3.

Element	Precursor		Firma	LOT
Ag	AgNO ₃	Silbernitrat	Roth	05676586
Bi	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	Bismut(III)nitrat	Sigma Aldrich	17206K13
Ca	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	Calciumnitrat	Fluka	384171/1
Ce	Ce(NO ₃) ₃ ·xH ₂ O	Cer(III)nitrat	Sigma Aldrich	10294-41-4
Dy	Dy(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	Dysprosium(III)nitrat	Alfa Aesar	PB04-014
Er	Er(NO ₃) ₃ ·xH ₂ O	Erbium(III) nitrate	Alfa Aesar	E26P06
Eu	Eu(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	Europium(III)nitrat	Alfa Aesar	L17P38
Ga	Ga(NO ₃) ₃ ·xH ₂ O	Gallium(III)nitrat	Alfa Aesar	GN 111405
Gd	Gd(NO ₃) ₃ ·xH ₂ O	Gadolinium(III)nitrat	Alfa Aesar	PB05-001
Cs	CsNO ₃	Cäsiumnitrat	Sigma Aldrich	02706DX
Hf	HfO(NO ₃) ₂	Hafniumdinitratoxid	Alfa Aesar	129Q023
Ho	Ho(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	Holmium(III)nitrat	Alfa Aesar	E01L.19
La	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Lanthan(III)nitrat	Alfa Aesar	25-2961
Lu	Lu(NO ₃) ₃ ·xH ₂ O	Lutetium(III)nitrat	Alfa Aesar	C11N21
Mg	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Magnesiumnitrat	Alfa Aesar	B193255
Mn	Mn(NO ₃) ₂ ·xH ₂ O	Mangan(II)nitrat	Alfa Aesar	A133940
Mo	(NH ₄) ₂ Mo ₂ O ₇	Ammoniummolybdat	Alfa Aesar	C25U025
Pd	(NH ₃) ₄ Pd(NO ₃) ₂	Palladium(II)nitrat Lösung	Leuna GmbH	Y42605
Pr	Pr(NO ₃) ₃ ·xH ₂ O	Praseodym(III)nitrat	Alfa Aesar	D18N38
Pt	Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	Tetraamminplatin(II)nitrat	Alfa Aesar	J06U031/A29T027
Rh	Rh(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O	Rhodium(III)nitrat	Fluka	1349397
Sc	Sc(NO ₃) ₃ ·xH ₂ O	Scandium(III)nitrat	Alfa Aesar	I11N16
Sm	Sm(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Samarium(III)nitrat	Sigma Aldrich	13759-83-6
Tm	Tm(NO ₃) ₃ ·xH ₂ O (x=5)	Thulium(III)nitrat	Alfa Aesar	L11M12
Y	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Yttrium(III)nitrat	Alfa Aesar	22-8634
Yb	Yb(NO ₃) ₃ ·xH ₂ O	Ytterbium(III)nitrat	Alfa Aesar	B03N08
Zr	ZrO(NO ₃) ₂ ·xH ₂ O	Zirkoniumdinitratoxid	Alfa Aesar	L16M44

Tabelle B.2: Einwaagen der Precursorverbindungen für die Erstellung der Monolithbibliothek M210390/3.

Element	Platte	Positionsnr.	Einwaage [g]	Lösungsmittelmenge [mL]
Ag	Prec30	1	0.1513	2
Bi	Prec30	5	0.1112	1
Ca	Prec30	6	0.2836	1
Ce	Prec30	7	0.1490	1
Dy	Prec30	10	0.1296	1
Er	Prec30	11	0.1272	1
Eu	Prec30	12	0.1410	1
Ga	Prec30	14	0.1762	1
Gd	Prec30	15	0.1380	1
Cs	Prec30	16	0.0709	1
Hf	Prec30	17	0.1289	1
Ho	Prec30	18	0.0850	1
La	Prec30	21	0.1493	1
Lu	Prec30	22	0.0997	1
Mg	Prec30	23	0.5061	1
Mn	Prec30	24	0.2195	1
Mo	Prec30	25	0.0858	1
Pd	Prec60	20	5 mL	10
Pr	Prec30	30	0.1116	1
Pt	Prec60	1	1.4284	15
Rh	Prec60	3	0.0932	1
Sc	Prec60	6	0.3246	1
Sm	Prec60	7	0.1420	1
Tm	Prec60	13	0.1003	1
Y	Prec60	16	0.2070	1
Yb	Prec60	17	0.0993	1
Zr	Prec60	19	0.1217	1

Tabelle B.3: Kanalposition und Präparationsreihenfolge der einzelnen Elemente des Monolithen 210390/3.

Kanalposition	Katalysator	Durchlauf 1	Durchlauf 2
1	Pt1.6Dy0.8	Dy,Pt	-
2	Pt1.6Hf0.2	Hf,Pt	-
3	Pt2.4	Pt	-
4	Pt1.2	Pt	-
5	Pt1.6Tm0.2	Pt,Tm	-
6	Mg0.2Pt1.6	Mg,Pt	-
7	Pt1.6Rh0.2	Pt,Rh	-
8	Pt1.8	Pt	-
9	Sm0.8Pt0.8	Pt,Sm	-
10	Pt1.6	Pt	-
11	Eu0.2Pt0.8Mn0.2	Eu,Mn,Pt	-
12	Pt0.8Mg0.2	Mg,Pt	-
13	Pt0.8Ca0.2Mg0.2	Ca,Mg,Pt	-
14	La0.8Er0.8Pt0.8	Er,La,Pt	-
15	Pt0.8Cs0.8Zr0.2	Cs,Pt,Zr	-
16	Ga0.2Cs0.8Pt0.8	Ga,Cs,Pt	-
17	Pt1.0	Pt	-
18	Lu0.8Mg0.2Pt0.8	Lu,Mg,Pt	-
19	Pt0.8Tm0.8	Pt,Tm	-
20	Pr0.2Pt1.0	Pr,Pt	-
21	Pt1.6Sc0.2	Pt,Sc	-
22	Pd0.4	Pd	-
23	Pd0.8Pt1.6	Pd	Pt
24	Pt0.8Gd0.2Pd0.8	Gd,Pt	Pd
25	Pt0.8Pd0.8Tm0.2	Pt,Tm	Pd
26	Pt1.6Pd0.8	Pt	Pd
27	Pd0.8Pt0.8	Pd	Pt
28	Pd0.8Pt0.8Dy0.8	Pd	Dy,Pt
29	Pd0.8Pt0.8Tm0.2	Pd	Pt,Tm
30	Pd1.0Ag0.2	Pd	Ag
31	Pd0.2Sc0.8Pt0.8	Pd	Pt,Sc
32	Pd0.8Mn0.2Pt0.8	Pd	Mn,Pt
33	Pd0.2Pt1.0	Pd	Pt
34	Ag0.8Pd0.8Mn0.2	Ag,Mn	Pd
35	Pt0.8Mo0.8	Pt	Mo
36	Pd1.0Pt0.8	Pd	Pt
37	Pd0.8Pt0.8Mn0.2	Pd	Mn,Pt
38	Pt0.8Pd0.8Bi0.2	Bi,Pt	Pd

39	Pd _{0.8} Pt _{0.8} Zr _{0.2}	Pd	Pt,Zr
40	Pt _{0.8} Pd _{0.8} Eu _{0.2}	Eu,Pt	Pd
41	Pt _{0.8} Pd _{0.8} Ce _{0.2}	Ce,Pt	Pd
42	Eu _{0.4} Pd _{0.8}	Eu	Pd
43	Pd _{1.6} Er _{0.2}	Pd	Er
44	Hf _{0.8} Pt _{0.2} Pd _{0.8}	Hf,Pt	Pd
45	Sm _{0.8} Pd _{0.8} Pt _{0.2}	Pt,Sm	Pd
46	Pd _{0.8} Pt _{0.2} Eu _{0.2}	Pd	Eu,Pt
47	Ho _{0.8} Pd _{0.8} Pt _{0.2}	Ho,Pt	Pd
48	Pd _{0.4} Pt _{0.8}	Pd	Pt
49	Pt _{0.8} La _{0.8} Pd _{0.8}	La,Pt	Pd
50	Pt _{0.8} Pd _{0.8} Yb _{0.2}	Pt,Yb	Pd
51	Pt _{0.8} Pd _{0.8} Zr _{0.2}	Pt,Zr	Pd
52	Yb _{0.2} Pd _{0.8} Pt _{0.8}	Pt,Yb	Pd
53	Pd _{0.8} Ga _{0.8} Pt _{0.8}	Pd	Ga,Pt
54	Pt _{1.0} Pd _{0.2}	Pt	Pd
55	Y _{0.2} Pd _{0.8}	Y	Pd
56	Eu _{0.2} Pd _{1.0}	Eu	Pd
57	Ga _{0.2} Pd _{0.8}	Ga	Pd
58	Pd _{1.6} Eu _{0.2}	Pd	Eu
59	Pd _{0.8} Ag _{0.8}	Pd	Ag
60	Pd _{0.8} Ag _{0.8}	Pd	Ag
a*	Leer1		
c*	Leer1		
#a	Pt _{0.4} Ref	Pt	-
#b	Pt _{0.4} Ref	Pt	-

B.2 Hochdurchsatzmessungen

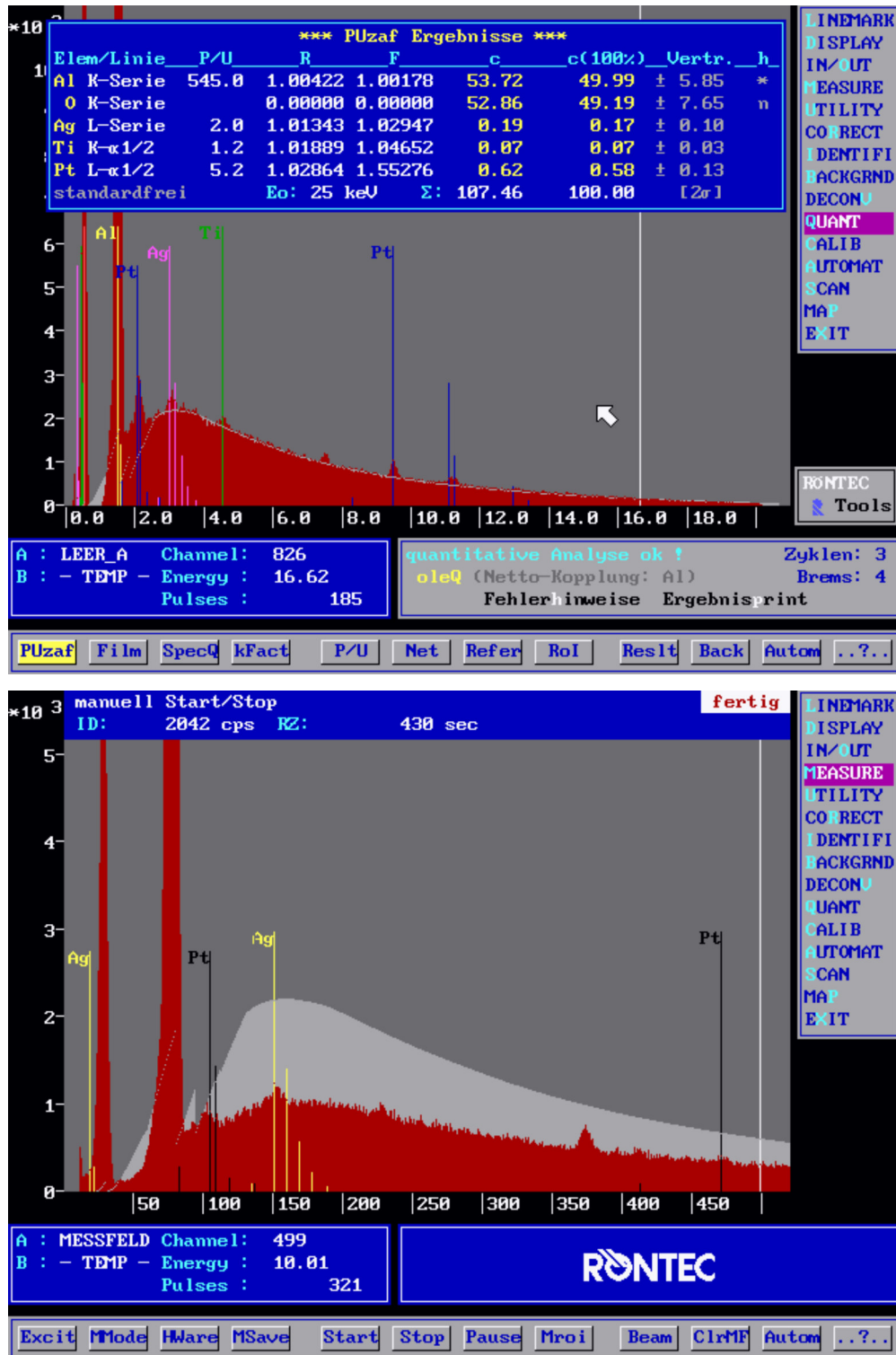


Abbildung B.1: EDX-Spektren des Leerkanals *a (oben) und *b (unten) des Monolithen M210390/3.

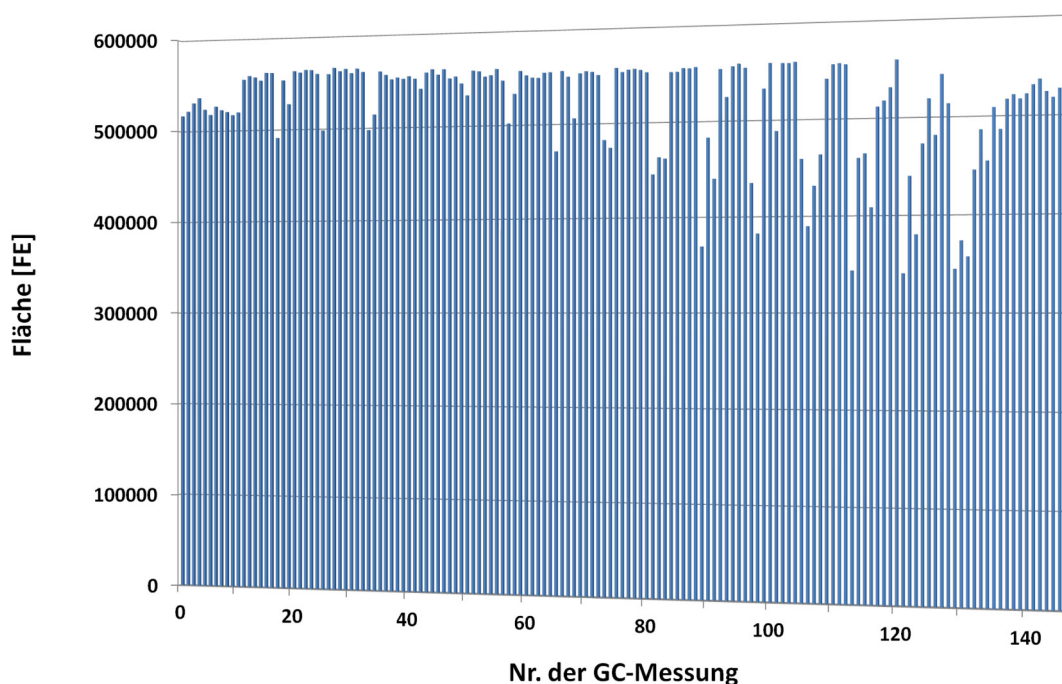


Abbildung B.2: Gesamtflächen der GC-Chromatogramme für die Testung des Monolithen 210390/3 im 128-fach Hochdurchsatzreaktor bei 1 bar und 65°C.

B.3 Präparation Trägerkatalysatoren

Tabelle B.4: Eingesetzte Precursorverbindungen für die Präparation der Trägerkatalysatoren.

Element	Precursor		Firma	LOT
Ag	AgNO ₃	Silbernitrat	Roth	05676586
Bi	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	Bismut(III)nitrat	Sigma Aldrich	17206K13
Ca	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	Calciumnitrat	Alfa Aesar	B670255
Er	Er(NO ₃) ₃ ·xH ₂ O	Erbium(III) nitrate	Alfa Aesar	E26P06
Eu	Eu(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	Europium(III)nitrat	Alfa Aesar	L17P38
Ga	Ga(NO ₃) ₃ ·xH ₂ O	Gallium(III)nitrat	Alfa Aesar	22973
Hf	HfO(NO ₃) ₂	Hafniumdinitratoxid	Alfa Aesar	129Q023
La	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Lanthan(III)nitrat	Alfa Aesar	25-2961
Mg	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Magnesiumnitrat	Fluka	384171/1
Mn	Mn(NO ₃) ₂ ·xH ₂ O	Mangan(II)nitrat	Alfa Aesar	A133940
Pd	(NH ₃) ₄ Pd(NO ₃) ₂	Palladium(II)nitrat Lösung	Leuna GmbH	Y42605
Pt	Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	Tetraamminplatin(II)nitrat	Alfa Aesar	J06U031/B18T032 D15W022/J20W035
Sm	Sm(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Samarium(III)nitrat	Sigma Aldrich	13759-83-6
Y	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Yttrium(III)nitrat	Alfa Aesar	22-8634

Tabelle B.5: Präparierte bi- und trimetallische Trägerkatalysatoren.

Kürzel	Träger	BET [m ² /g]	Katalysator [wt%]	Durchlauf 1	Durchlauf 2
TH47	α -Al ₂ O ₃	14	0.8 Ag 0.53 Pd	Pd	Ag
TH48	α -Al ₂ O ₃	14	0.8 Ag 0.54 Pd 0.2 Ag	Ag,Mn	Pd
TH49	α -Al ₂ O ₃	14	0.2 Pt 0.54 Pd 0.2 Bi	Pt,Bi	Pd
TH50	α -Al ₂ O ₃	14	0.8 Pt 0.8 La 0.8 Er	Pt,La,Er	-
TH51	α -Al ₂ O ₃	14	1.07 Pd 0.2 Eu	Pd	Eu
TH52	α -Al ₂ O ₃	14	1.07 Pd 0.2 Er	Pd	Er
TH53	α -Al ₂ O ₃	14	0.2 Ga 0.8 Pd	Ga	Pd
TH54	α -Al ₂ O ₃	14	0.8 Pt 0.14 Ca 0.2 Mg	Pt,Ca,Mg	-
TH55	α -Al ₂ O ₃	14	0.8 Pd 0.2 Y	Y	Pd
TH56	α -Al ₂ O ₃	14	0.54 Pd	Pd	-
TH57	α -Al ₂ O ₃	14	0.8 Ag 0.53 Pd	Pd	Ag
TH58	α -Al ₂ O ₃	14	0.8 Ag 0.54 Pd 0.2 Ag	Ag,Mn	Pd
TH59	SiO ₂		1.0 Pd	Pd	-
TH60	TH59		1.0 Pd 1.3 La	La	-
TH61	α -Al ₂ O ₃	14	0.54 Pd	Pd	-
TH62	α -Al ₂ O ₃	14	0.54 Pd 0.8 Ag	Ag	Pd
TH63	α -Al ₂ O ₃	14	0.54 Pd 0.8 Ag 0.2 Mn	Ag,Mn	Pd
TH64	α -Al ₂ O ₃	14	0.8 Pt	Pt	-
TH65	α -Al ₂ O ₃	14	0.8 Pt 0.8 Pd	Pt	Pd
TH66	α -Al ₂ O ₃	14	0.8 Pt 0.54 Pd 0.8 Bi	Pt,Bi	Pd
TH67	α -Al ₂ O ₃	14	0.8 Pt 0.8 La 0.8 Er	Pt,La,Er	-
TH68	α -Al ₂ O ₃	14	0.8 Pt 0.14 Ca 0.2 Mg	Pt,Ca,Mg	-
TH69	γ -Al ₂ O ₃	80-120	0.8 Pt 0.8 La 0.8 Er	Pt,La,Er	-
TH70	γ -Al ₂ O ₃	80-120	0.8 Pt 0.14 Ca 0.2 Mg	Pt,Ca,Mg	-
TH71	γ -Al ₂ O ₃	160	0.8 Pt 0.8 La 0.8 Er	Pt,La,Er	-
TH72	α -Al ₂ O ₃	14	0.8 Pt 0.8 Ca 0.2 Mg	Pt,Ca,Mg	-
TH73	γ -Al ₂ O ₃	160	0.8 Pt 0.8 Ca 0.2 Mg	Pt,Ca,Mg	-
TH74	γ -Al ₂ O ₃	80-120	0.8 Pt 0.8 Ca 0.2 Mg	Pt,Ca,Mg	-
TH75	α -Al ₂ O ₃	14	0.2 Pt 0.8 Pd 0.8 Bi	Pt,Bi	Pd
TH76	α -Al ₂ O ₃	14	0.8 Ca 0.2 Mg	Ca,Mg	-
TH77	α -Al ₂ O ₃	14	0.54 Pd 0.8 Bi	Bi	Pd
TH78	α -Al ₂ O ₃	14	0.8 Pd 0.2 Y	Y	Pd
TH79	α -Al ₂ O ₃	14	0.8 Pd 0.2 Eu	Eu	Pd
TH80	α -Al ₂ O ₃	14	0.8 Pd 0.2 Eu	Eu	Pd
TH81	α -Al ₂ O ₃	14	0.8 Pd 0.2 Er	Er	Pd
TH82	α -Al ₂ O ₃	14	0.54 Pd 0.2 Y	Y	Pd
TH83	α -Al ₂ O ₃	14	0.54 Pd 0.2 Er	Er	Pd
TH84	α -Al ₂ O ₃	14	0.54 Pd 0.2 Eu	Eu	Pd

TH85	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	14	3.0 Pd 1.25 Ag	Ag	Pd
TH86	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	14	3.0 Pd 1.25 Ag	Ag	Pd

B.4 Testung Trägerkatalysatoren

Tabelle B.6: Bestimmung des Messfehlers für die Ethylenselektivität im MR3 Rohrreaktor.

T_{Reaktor}	V16	V17	V19	V20	Mittelwert	$\sigma_{\text{C}_2\text{H}_4}$
40	58.3	79.2	77.5	76.9	73.0	8.5
50	77.1	78.5	76.8	76.4	77.2	0.8
60	81.2	78.7	78.9	76.8	78.9	1.6
70	80.9	78.6	79.0	76.8	78.8	1.5
80	81.5	78.1	77.6	76.3	78.4	1.9

Tabelle B.7: Bestimmung des Messfehlers für die Ethanselectivität im MR3 Rohrreaktor.

T_{Reaktor}	V16	V17	V19	V20	Mittelwert	$\sigma_{\text{C}_2\text{H}_6}$
40	5.7	4.9	4.4	5.2	5.1	0.5
50	4.8	4.7	4.8	4.9	4.8	0.1
60	4.2	4.3	4.3	4.5	4.3	0.1
70	4.0	4.2	4.2	4.4	4.2	0.1
80	4.2	4.5	4.4	4.7	4.5	0.2

Tabelle B.8: Bestimmung des Messfehlers für die C_4 -Selektivität im MR3 Rohrreaktor.

T_{Reaktor}	V16	V17	V19	V20	Mittelwert	σ_{C_4}
40	35.8	15.9	17.8	17.8	21.8	8.1
50	18.2	16.7	18.4	18.7	18.0	0.8
60	14.6	17.0	16.8	18.7	16.8	1.5
70	15.1	17.2	16.8	18.8	17.0	1.3
80	14.3	17.4	18.1	19.0	17.2	1.8

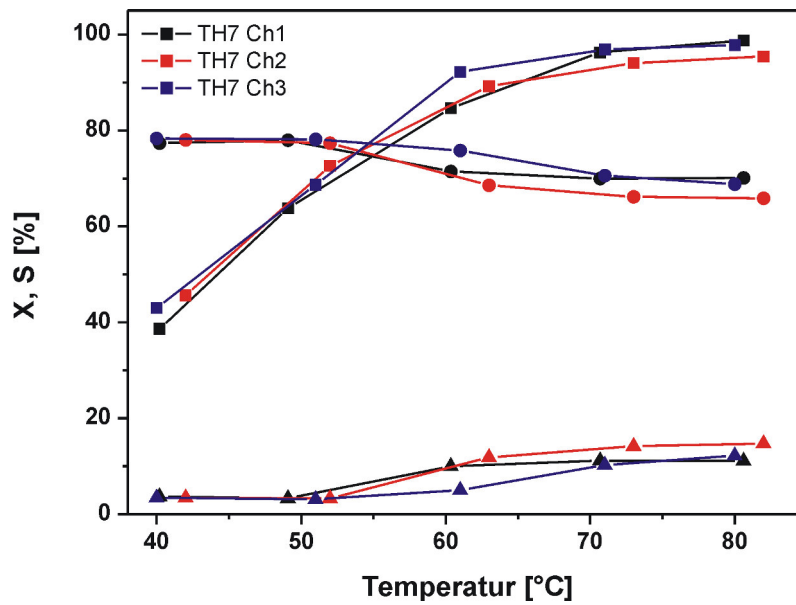


Abbildung B.3: Aktivitätsmessungen an drei Chargen des Katalysators TH7 (0.54 wt.% Pd/Al₂O₃) bei 5 bar im Rohrreaktor MR3.

B.5 Mikrokolorimetrie

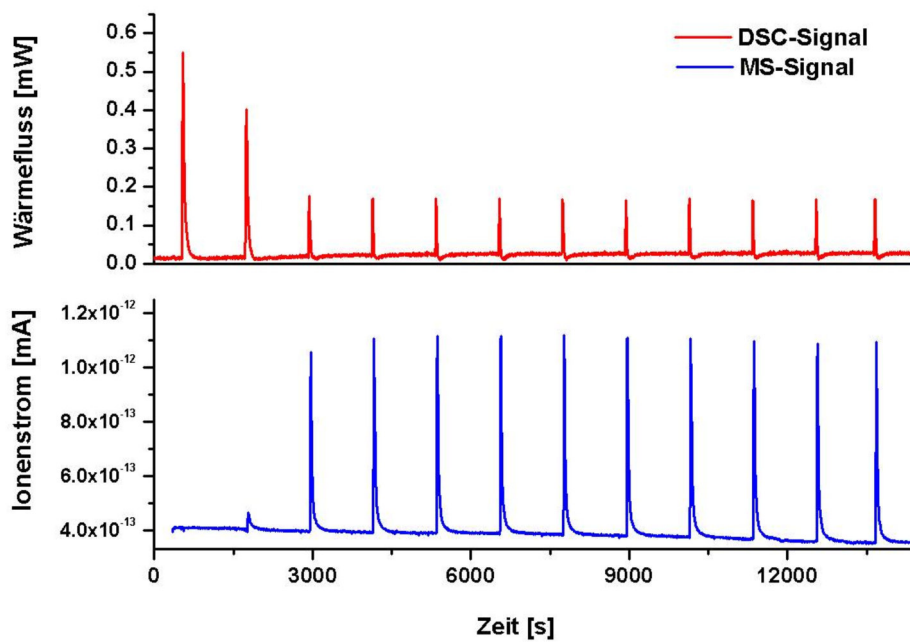


Abbildung B.4: DSC- und MS-Spektren der H-Adsorption an Pd-Ag/Al₂O₃ (0.54 wt.% Pd) bei 70°C und Normaldruck.

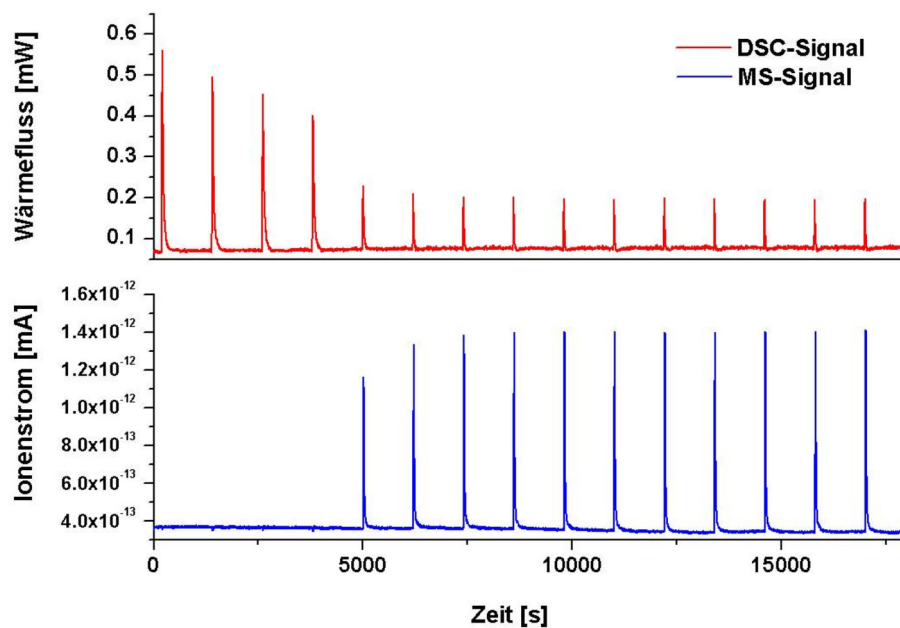


Abbildung B.5: DSC- und MS-Spektren der H-Adsorption an Pd-Ag-Mn/ Al_2O_3 (0.54 wt.% Pd) bei 70°C und Normaldruck.

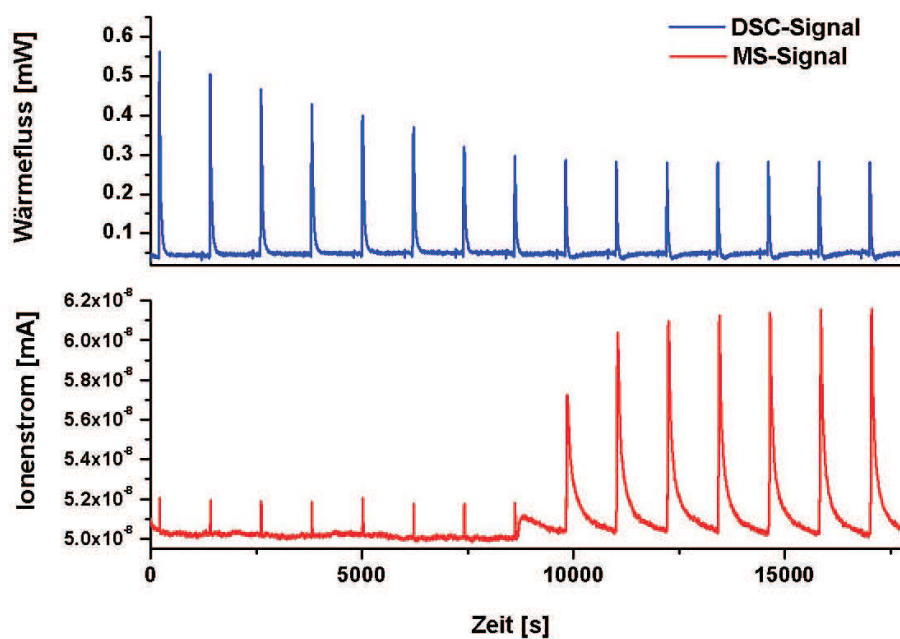


Abbildung B.6: DSC- und MS-Spektren der H-Adsorption an Pd-Pt/ Al_2O_3 (0.8 wt.% Pd, 0.8 wt.% Pt) bei 70°C und Normaldruck.

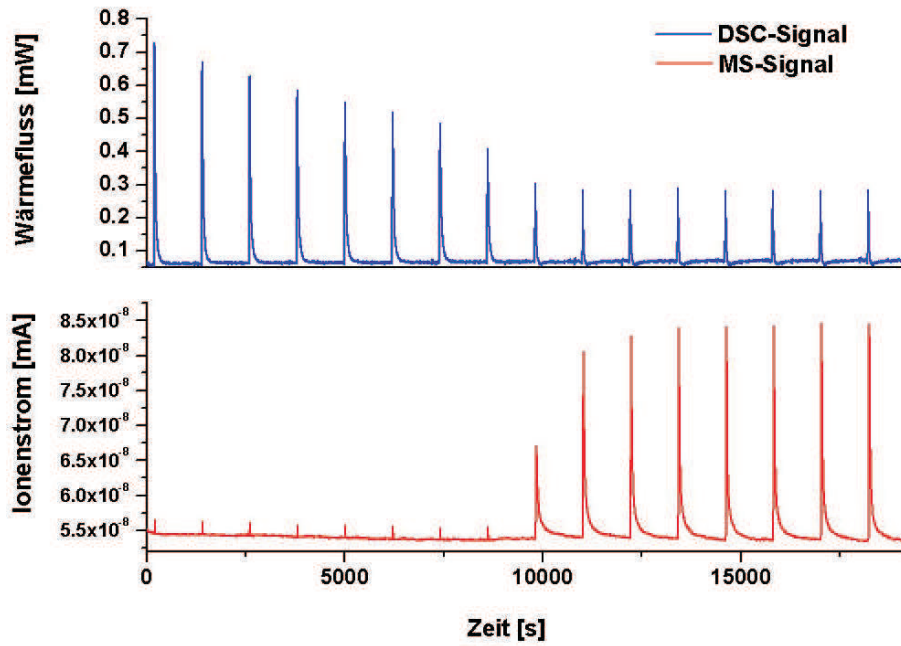


Abbildung B.7: DSC- und MS-Spektren der H-Adsorption an Pd-Pt-Bi/Al₂O₃ (0.8 wt.% Pd, 0.8 wt.% Pt, 0.2 wt.% Bi) bei 70°C und Normaldruck.

B.6 Analytik

Prüfgasgemische

Tabelle B.9: Prüfgasgemische der Aktivitätsmessungen in Argon.

Versuch	C ₂ H ₂ [vol.%]	C ₃ H ₈ [vol.%]	H ₂ [vol.%]	C ₂ H ₄ [vol.%]
V1-V15	0.991	1.028	0.991	29.51
V16-V96	1.039	0.998	0.997	29.49
V97-V143	1.000	1.035	0.997	29.78
V144-V175	0.995	1.011	0.988	29.43
V176-V190	0.967	1.015	0.968	28.73
V191-V209	0.988	1.020	0.980	28.98
V210-V239	0.998	1.005	0.981	29.41
V240-V276	1.012	1.021	0.986	29.370
V278-V289	0.989	0.982	1.000	29.40

Tabelle B.10: Parameter des C-R5A Integrators von *Shimadzu* in den Aktivitätsmessungen.

Parameter	Wert
Width(0)	5
Slope(0)	411
DRIFT(0)	0
min. Area(0)	30
T.DBL(0)	0
STOPTM(0)	9.5
Atten.(0)	6
SPEED(0)	6
Method\$(0)	“41
Format\$(0)	“0
SPL.WT(0)	100
IS.WT(0)	1
Window	5

Bestimmung der Korrekturfaktoren von Ethen, Acetylen und Propan

Die jeweilige Zusammensetzung der Edukt- sowie der Produktgasgemische der einzelnen Aktivitätsuntersuchungen wurde online mit einem FID Gaschromatographen von *Hewlett Packard* (5890 Series II) analysiert. Für die Trennung der einzelnen Kohlenwasserstoffe wurde eine HP-AL/S-Säule (50m × 0.535mm × 15.00µm) von *J&W Scientific* verwendet. Um eine gute Trennung der einzelnen Komponenten zu erreichen und ein breites Tailing der Peaks zu verhindern, wurde der GC-Ofen während einer Analyse von 60°C auf 200°C aufgeheizt (Heizrampe: 30°C/min). Das daraus resultierende Gaschromatogramm ist in Abbildung B.8 gegeben.

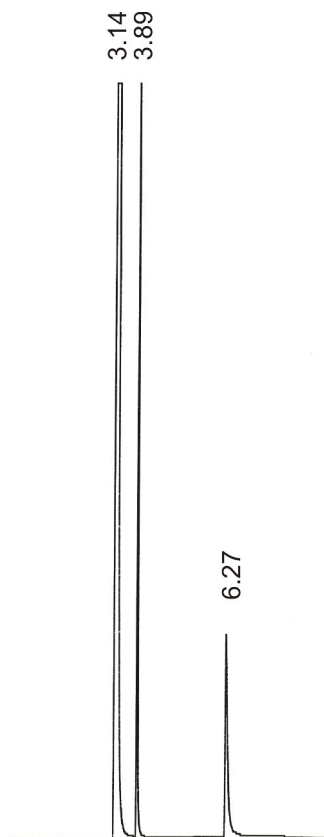


Abbildung B.8: Gaschromatogramm des Prüfgasgemisches. Die Zahlen geben die Retentionszeiten in Minuten an.

Bei einem Säulenvordruck von 50 kPa (linear velocity ca. 5 mL/min) ergaben sich für das Prüfgasgemisch folgende Retentionszeiten:

Tabelle B.11: Retentionszeiten Prüfgasgemisch bei 60°C bis 200°C.

Ethen	3.14 min
Propan	3.89 min
Acetylen	6.27 min

Für die Kalibrierung des Gaschromatographen wurden unterschiedliche Verhältnisse von Prüfgas zu Argon durch den Bypass der Apparatur dosiert (siehe Tabelle B.12) und über das ideale Gasgesetz in Massenprozent umgerechnet.

Tabelle B.12: Kalibrierung GC: Dosierte Prüfgas/Argon-Verhältnisse.

Prüfgas [nmL/min]	99	90	75	50	26
Argon [nmL/min]	0	7	22	48	73
Vol. %-C ₂ H ₂	1.039	0.964	0.803	0.530	0.273
Vol. %-C ₂ H ₄	29.490	27.362	22.802	15.046	7.745
Vol. %-C ₃ H ₈	0.998	0.926	0.772	0.509	0.262
Vol. %-H ₂	0.997	0.925	0.771	0.509	0.262
Vol. %-Ar	67.476	69.823	74.853	83.406	91.458
wt. %-C ₂ H ₂	0.752	0.693	0.567	0.364	0.183
wt. %-C ₂ H ₄	23.007	21.177	17.352	11.133	5.585
wt. %-C ₃ H ₈	1.224	1.127	0.923	0.592	0.297
wt. %-H ₂	0.056	0.051	0.042	0.027	0.014
wt. %-Ar	74.961	76.953	81.115	87.883	93.921
FE [MW] C ₂ H ₂	82564	72740	60496	39744	19504
FE [MW] C ₂ H ₄	1846506	1622710	1350528	891558	440224
FE [MW] C ₃ H ₈	97854	85969	71507	47172	23316
F% C ₂ H ₂	4.074	4.083	4.081	4.062	4.038
F% C ₂ H ₄	91.085	91.090	91.096	91.116	91.135
F% C ₃ H ₈	4.827	4.826	4.823	4.821	4.827
F% _{Prop} /F% _{Ac}	1.185	1.182	1.182	1.187	1.195

Das Messprinzip eines Flammenionisationsdetektors (FID) beruht auf der Leitfähigkeit von organischen Molekülfragmenten, die in eine Wasserstoffflamme eingebracht werden. In einer reinen Wasserstoffflamme werden nur sehr wenige Ionen erzeugt, so dass der resultierende Stromfluss zwischen zwei Elektroden sehr schwach ist.^[200] Die Flamme des FIDs besitzt sowohl einen oxidierenden als auch einen nichtoxidierenden Flammenbereich. Im nichtoxidierenden Flammenraum werden Moleküle organischer Verbindungen zu CH· Radikalen pyrolysiert. Diese CH· Fragmente können im oxidierenden Flammenraum zu Ionen und freien Elektronen oxidiert werden.^[200]



Der gemessene Stromfluss zwischen den Elektroden wird in ein Antwortsignal umgewandelt. Ein Integrator, der direkt mit der GC verbunden wird, zeichnet die Signalstärke des Detektors als Flächensignal auf. Das FID-Signal spiegelt somit die Anzahl der Ionen wider, die proportional zu dem Verhältnis der Massenströme verschiedener Komponenten ist.^[201–203] Bei idealem Ansprechverhalten des FIDs können die Flächenprozentage den Massenprozenten der Stoffkom-

ponenten gleichgesetzt werden. Nach ETTRE et al.^[200, 204] gilt diese Annahme allerdings erst bei Kohlenwasserstoffverbindungen die mehr als sieben C-Atome besitzen, so dass für Kohlenwasserstoffverbindungen mit weniger als sieben C-Atomen massenspezifische Korrekturfaktoren bestimmt werden müssen, die die Proportionalität zwischen Flächensignal und Massenstrom beschreiben.

Die Bestimmung der massenspezifischen Korrekturfaktoren erfolgte auf zwei Arten: Berechnung der Korrekturfaktoren von Acetylen und Propan bezogen auf einen Standard über^[205]

$$sf_{i/s}^m = \frac{m_i/m_s}{A_i/A_s} \quad (38)$$

oder über lineare Regression. Da in der Praxis meistens diejenige Komponente, die die katalytische Reaktion maßgeblich beeinflusst, als Bezugskomponente ausgewählt wird, werden die Korrekturfaktoren auf Ethen als Referenzkomponente bezogen.

Die berechneten Korrekturfaktoren nach Gleichung 38 bezüglich Ethen sind in Tabelle B.13 angegeben. Der stoffspezifische Korrekturfaktor von Ethen als Bezugskomponente wird dabei 1.000 gesetzt.

Tabelle B.13: Korrekturfaktoren von Acetylen und Propan bezüglich Ethen bei unterschiedlichen Massenprozenten.

Prüfgas [nmL/min]	99	90	75	50	26
Argon [nmL/min]	0	7	23	48	73
$sf_{Ac/Ey}^m$	0.731	0.730	0.730	0.734	0.738
$sf_{Prop/Ey}^m$	1.004	1.004	1.005	1.005	1.004

Die Änderung der Korrekturfaktoren von Acetylen und Propan mit den dosierten Volumenstromverhältnissen Prüfgas/Argon ist auf den Messfehler der GC zurückzuführen. Der Ionenstrom des Detektors ist proportional zur Anzahl der C-Atome bzw. den Massenströmen der Komponenten. Die Massenverhältnisse von Acetylen und Propan zu Ethen sollten sich durch variierende Volumenströme des Prüfgases nicht ändern. Da der Flammenionisationsdetektor im Rahmen seiner Messgenauigkeit aber für gleiche Massen nicht exakt gleiche Ionenströme und damit gleiche Flächensignale reproduziert, kann die Änderung der Korrekturfaktoren über unterschiedliche Flächensignale erklärt werden.

Alternativ können die Korrekturfaktoren von Acetylen und Propan bezüglich Ethen aus den Flächensignalen der jeweiligen Komponenten als Funktion der Massenanteile per linearer Re-

gression erhalten werden. Die Verhältnisse der Steigungen von Ethen zu Acetylen bzw. zu Propan ergeben die massenspezifischen Korrekturfaktoren $sf_{i/s}^m$. Die Kalibriergeraden für Acetylen, Ethen und Propan sind in den Abbildungen B.9 bis B.11 zu finden.

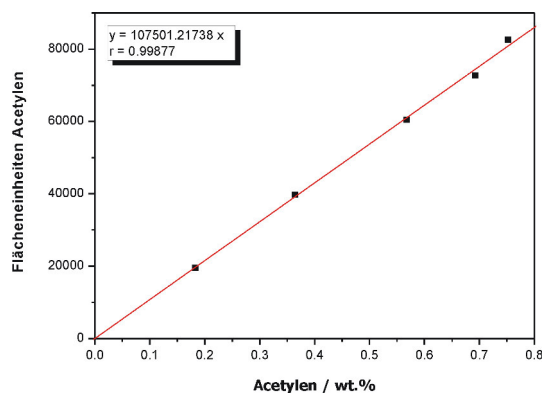


Abbildung B.9: GC-Kalibriergeraden für Acetylen.

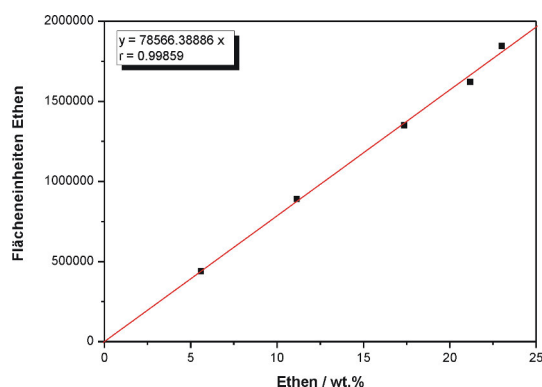


Abbildung B.10: GC-Kalibriergeraden für Ethen.

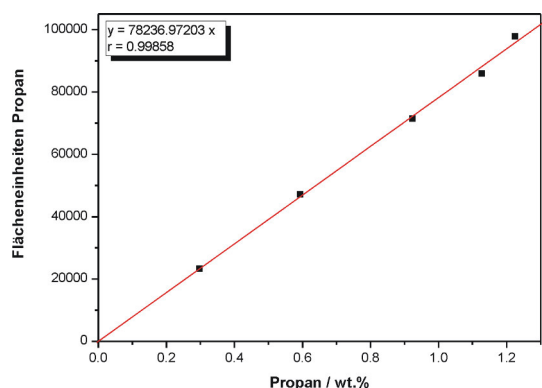


Abbildung B.11: GC-Kalibriergeraden für Propan.

In Tabelle B.14 sind die experimentell durch lineare Regression bestimmten massenspezifischen Korrekturfaktoren für Ethylen, Acetylen und Propan angegeben.

Tabelle B.14: Massenspezifische Korrekturfaktoren für Acetylen und Propan bezogen auf Ethylen mittels linearer Regression.

	Ethylen	Acetylen	Propan
Steigung	78566	107501	78237
$sf_{i/Ey}^m$	1.00	0.731	1.004

Die durch die lineare Regression bestimmten Korrekturfaktoren von Acetylen und Propan bezüglich Ethylen stimmen mit den über Gleichung 38 berechneten, experimentellen Korrekturfaktoren überein.

Die massenspezifischen Korrekturfaktoren lassen sich rechnerisch mittels

$$sf_{i/s}^n = sf_{i/s}^m \cdot \frac{M_s}{M_i} \quad (39)$$

in stoffmengenspezifische Korrekturfaktoren $sf_{i/s}^n$ überführen.^[200, 205]

Da das Flächensignal des Flammenionisationsdetektors proportional zum Massenstrom des jeweiligen Moleküls ist, kann die Güte der Korrekturfaktoren von Acetylen und Propan bezüglich Ethylen durch den Vergleich des Verhältnisses der korrigierten Flächen mit dem Massenverhältnis bestimmt werden. Entsprechend Gleichung 40 lässt sich die eingewogene Masse einer Komponente über das Produkt von Fläche und massenspezifischem Korrekturfaktor berechnen.

$$m_i = A_i \cdot sf_i^m \quad (40)$$

Folglich gilt:^[201]

$$\frac{m_{\text{Prop}}}{m_{\text{Ac}}} = \frac{A_{\text{Prop}} \cdot sf_{\text{Prop/Ey}}^m}{A_{\text{Ac}} \cdot sf_{\text{Ac/Ey}}^m}. \quad (41)$$

Das Verhältnis der Massen Propan/Acetylen laut Analysenzertifikat beträgt 1.627. Das Verhältnis der korrigierten Flächen von Propan und Acetylen beträgt 1.629. Damit ist gezeigt, dass die experimentell bestimmten Korrekturfaktoren für Acetylen und Propan bezüglich Ethylen im Rahmen der Messgenauigkeit der GC von guter Qualität sind.

Der Vergleich der experimentell bestimmten Korrekturfaktoren mit theoretisch berechneten

Werten ist ein weiterer Hinweis für die Güte der Korrekturfaktoren. Unter der Annahme von idealem Verhalten des FI-Detektors wird jedes C-Atom innerhalb eines Moleküls, das weitere H-Atome trägt, zu einem CH· Radikal pyrolysiert. Die relative molare Antwort RMR (relative molar response) des Detektors ist dann proportional zur Anzahl der C-Atome in einem Molekül.^[206, 207] Untersuchungen von STERNBERG zeigen allerdings, dass die Ansprechempfindlichkeit eines Flammenionisationsdetektors durch die Geometrie des Moleküls sowie durch Heteroatome wie Sauerstoff, Halogene oder Stickstoff oder durch C-C Mehrfachbindungen verringert wird, so dass eine effektive Kohlenstoffzahl ECN (effective carbon number) eingeführt wird, die die Antwort eines Detektors in guter Näherung beschreibt (siehe Tabelle B.15).

Tabelle B.15: Effektive Kohlenstoffzahl ECN nach HALASZ.^[203]

Atom	Bindungstyp	ECN
C	C-C	1.0
C	aromatisch	1.0
C	C=C	0.95
C	C≡C	1.3
C	Carbonyl	0.0
C	C≡N	0.3
O	Ether	-1.0
O	primärer Alkohol	-0.6
O	sekundärer Alkohol	-0.75
O	tertiärer Alkohol, Ester	-0.25
Cl	≥ 2 an C-C	jeweils -0.12
Cl	an C=C	jeweils +0.05

Die RMR_i können nach ACKMAN^[200] über die Beziehung

$$sf_{i/s}^m = \frac{MR_s}{M_s} \cdot \frac{M_i}{MR_i} \quad (42)$$

in massenspezifische Korrekturfaktoren umgerechnet werden. Mit $RMR_{i/s} = \frac{MR_i}{MR_s}$ folgt:

$$sf_{i/s}^m = \frac{1}{RMR_{i/s}} \cdot \frac{M_i}{M_s} \quad (43)$$

Einsetzen von Gleichung 39 in Gleichung 43 und Umstellen nach $RMR_{i/s}$ liefert

$$RMR_{i/s} = \frac{1}{sf_{i/s}^n} \cdot \frac{M_s}{M_i} \cdot \frac{M_i}{M_s} = \frac{1}{sf_{i/s}^n}. \quad (44)$$

Die $RMR_{i/s}$ sind proportional zur Zahl der effektiven C-Atome im Molekül z_i

$$RMR_{i/s} = \frac{z_i}{z_s}, \quad (45)$$

und somit:

$$sf_{i/s}^n = \frac{z_s}{z_i}. \quad (46)$$

Für Acetylen und Propan bezüglich Ethylen und für Acetylen bezüglich Propan lassen sich über die Gleichungen 39 und 46 theoretische stoffmengen- und massenspezifische Korrekturfaktoren berechnen (siehe Tabelle B.16).

Tabelle B.16: Theoretisch berechnete und experimentell ermittelte stoffspezifische Korrekturfaktoren bezüglich Ethylen.

	$sf_{i/s}^n \text{ exp}$	$sf_{i/s}^n \text{ theo}$	$sf_{i/s}^m \text{ exp}$	$sf_{i/s}^m \text{ theo}$
Ethylen	1.000	1.000	1.000	1.000
Acetylen	0.787	0.731	0.731	0.678
Propan	0.639	0.633	1.004	0.996

Bestimmung der Korrekturfaktoren der C_4 -Kohlenwasserstoffe

Um die Retentionszeiten der C_4 -Kohlenwasserstoffe zu bestimmen, die bei der Selektivhydrierung von Acetylen entstehen, wurde das Prüfgasgemisch über einen Referenzkatalysator Y41704 geleitet. Das Gaschromatogramm nach 255 min Reaktionszeit ist in Abbildung B.12 gezeigt.

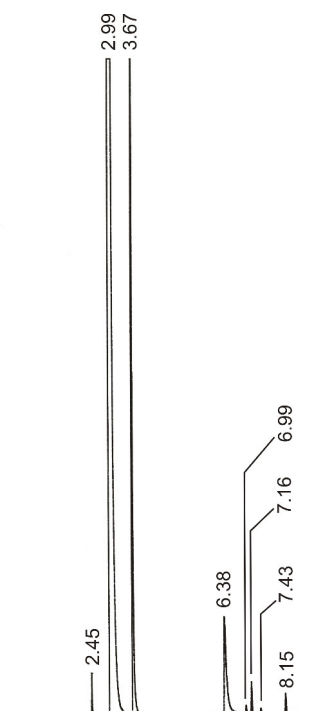


Abbildung B.12: Gaschromatogramm Reaktionsgas nach 255 min Reaktionszeit an einem Pd,Ag-Referenzkatalysator. $T_R = 40^\circ\text{C}$, $p_R = 10\text{ bar}$, $W/F_{\text{Ac}}^0 = 900\text{ gh mol}^{-1}$.

Die Retentionszeiten bei einem Säulenvordruck von 50 kPa sind in Tabelle B.17 aufgelistet.

Tabelle B.17: Retentionszeiten der C_4 -Kohlenwasserstoffe.

trans-2-Buten	6.99 min
1-Buten	7.16 min
cis-2-Buten	7.43 min
1,3-Butadien	8.15 min

Die theoretischen Korrekturfaktoren der C_4 -Kohlenwasserstoffe wurden nach Gleichungen 39 und 46 berechnet (siehe Tabelle B.18).

Tabelle B.18: Effektive Kohlenstoffzahlen und theoretisch bestimmte Korrekturfaktoren der C₄-Kohlenwasserstoffe.

Komponente	ECN	$sf_{C_4/Ey}^n$	$sf_{C_4/Ey}^m$
trans-2-Buten	3.9	0.487	0.974
1-Buten	3.9	0.487	0.974
cis-2-Buten	3.9	0.487	0.974
1,3-Butadien	3.8	0.500	0.964

Neben den C₄-Kohlenwasserstoffen entsteht Ethan, das bei einer Retentionszeit von 2.45 min detektiert wird. Der theoretische, massenspezifische Korrekturfaktor von Ethan bezüglich Ethylen $sf_{Ea/Ey}^m$ berechnet sich zu 1.018.

Die Korrekturfaktoren sowie die Retentionszeiten der einzelnen Komponenten wurden in das Stoffdatenblatt des für die Selektivhydrierung angelegten Arbeitsblattes unter *Excess 4.0* eingetragen.

Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 9. Mai 2014

(T. Herrmann)

Lebenslauf

NAME	Tanja Herrmann geb. Heinzelmann
ADRESSE	Thessaloniki-Allee 9, 51103 Köln
Persönliche Daten	
GEBURTSDATUM	21.01.1983
GEBURTSORT	Mainz
STAATSANGEHÖRIGKEIT	Deutschland
FAMILIENSTAND	verheiratet, 1 Kind
Schulbildung	
08/1989 - 07/1993	Grund- und Hauptschule Mainz-Finthen
08/1993 - 07/1999	Gymnasium Mainz-Gonsenheim
08/1999 - 07/2002	Technisches Gymnasium Mainz
	Abiturprüfung in den Fächern Metalltechnik, Englisch, Chemie und Erdkunde
Studium	
10/2002 - 09/2008	Technische Universität Darmstadt Chemiestudium mit Vertiefung im Fach Technische Chemie Abschluss: Diplom-Ingenieur
10/2005 - 07/2006	Erasmusjahr an der University of Bristol Final Year Research Project am Bristol Colloid Centre Thema: <i>Dielectric spectroscopy and rheology of w/o-emulsions</i>
03/2008 - 09/2008	Technische Universität Darmstadt Diplomarbeit unter Betreuung von Prof. Dr. habil. Peter Claus Thema: <i>Charakterisierung von vergifteten NH₃-SCR-Katalysatoren zur Diesellab-gasnachbehandlung mittels NH₃-TPD-und Aktivitätsmessungen</i>
11/2008 - 09/2012	Technische Universität Darmstadt Promotion im Fach Technische Chemie unter Betreuung von Prof. Dr. habil. Peter Claus zum Thema: <i>Selektivhydrierung von Acetylen unter industriellen tail-end Bedingungen</i> in Kooperation mit CRI Catalyst Leuna GmbH
Beruf	
SEIT 10/2012	Bayer Technology Services GmbH, Leverkusen

Darmstadt, 9. Mai 2014